



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



**Cinvestav**

**“Síntesis y fabricación de cerámicos y recubrimientos de barrera térmica de zirconato de lantano-gadolinio para evaluar su reactividad con cenizas volcánicas”**

## **TESIS**

Para obtener el título de:

**Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

Presenta:

**M.C. Ivan Felipe Bedoya Trujillo**

Director de tesis:

**Dr. Juan Zárate Medina**

Codirector de tesis:

**Dr. Juan Muñoz Saldaña**

Morelia, Michoacán

Octubre, 2023

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios.

Agradezco a los Estados Unidos Mexicanos por haberme dado la oportunidad de crecer como profesional y haberme acogido durante todos estos años.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, CONAHCYT, por haberme brindado el apoyo económico durante mis estudios de doctorado.

Agradezco a mis asesores, el Dr. Juan Zárate y el Dr. Juan Muñoz, por haberme guiado a lo largo de este trabajo de tesis, por todo el apoyo suministrado en todas mis etapas de formación profesional, por siempre estar atentos sobre cualquier duda o inquietud.

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, unidad Querétaro, por darme el acceso a sus instalaciones para poder llevar a cabo mi proyecto de investigación.

Agradezco también a todos los profesores que me brindaron sus conocimientos y consejos para llevar a cabo este trabajo, a mis sinodales: Dra. Tzarara López, Dr. Jorge Verduzco, Dr. Juan Serrato y Dr. Alberto Ruiz Marines. Agradezco también a Cynthia Guijosa y Marco Rivera por el apoyo brindado durante el desarrollo de mi tesis.

Agradezco a todos mis compañeros y amigos; Orlando Hernández, Mario Millán, Jonathan Vera, Sebastián Pérez, Natalia Brizuela, Aixa Gutiérrez, Catalina Galeano, Mauricio Nango, etc. por el constante apoyo y consejos.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia; Ivanna Bedoya, Alexandra Bedoya, David Bedoya, Diego Bedoya, Ana Trujillo por todo el apoyo y paciencia brindada durante toda mi vida.

## DEDICATORIA

*“A toda mi familia.”*

# Índice general

Índice de Figuras.....	1
Índice de Tablas .....	5
Introducción .....	6
Resumen.....	9
Abstract.....	10
Hipótesis .....	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos .....	11
1. Etapa de fabricación de cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ e infiltración de cenizas volcánicas.....	11
2. Etapa de fabricación de los recubrimientos de barrera térmica e infiltración de cenizas volcánicas.....	12
Justificación .....	12
CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	14
1. Marco Teórico .....	15
1.1. Aspectos generales de los materiales cerámicos .....	15
1.1.1. Microestructura de los cerámicos.....	15
1.1.2. Características generales de los cerámicos.....	16
1.1.3. Aplicaciones de los cerámicos .....	16
1.1.4. Síntesis de polvos cerámicos.....	18
1.1.5. Técnicas químicas para la síntesis de polvos cerámicos .....	19
1.1.6. Compactación y sinterización .....	20
1.2. Recubrimientos de barrera térmica.....	22
1.3. Aspectos generales de los zirconatos de tierras raras .....	24
1.4. Mecanismos de degradación termoquímica de recubrimientos de barrera térmica por depósitos fundidos .....	26
1.5. Reacción de recubrimientos de barrera térmica con depósitos de silicatos fundidos.	30
CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34
2. Procedimiento experimental .....	35
2.1. Síntesis de polvos precursores, fabricación y caracterización de cerámicos densos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	35
2.2. Obtención y caracterización de cenizas volcánicas .....	37

2.3.	Infiltración de cenizas volcánicas en cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	37
2.4.	Fabricación e infiltración de recubrimientos de barrera térmica .....	38
2.5.	Caracterización de recubrimientos de barrera térmica infiltrados .....	39
CAPÍTULO 3: RESULTADOS .....		40
3.	Resultados .....	41
3.1.	Caracterización de los polvos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	41
3.2.	Caracterización de los cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	42
3.2.1.	Propiedades mecánicas de los sistemas de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	48
3.2.2.	Propiedades térmicas de los sistemas de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	49
3.3.	Caracterización de las cenizas volcánicas .....	50
3.4.	Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Colima.....	53
3.5.	Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Eyjafjallajökull.....	62
3.6.	Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Popocatépetl.....	73
3.7.	Recubrimientos de $Gd_2Zr_2O_7$ Infiltrados.....	87
3.7.1.	Caracterización de polvos y recubrimientos de barrera térmica de $Gd_2Zr_2O_7$ ....	88
3.7.2.	Recubrimientos de barrera térmica de $Gd_2Zr_2O_7$ infiltrados por cenizas volcánicas de Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull.....	91
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN GENERAL.....		104
4.	Discusión general.....	105
4.1.	Cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ infiltrados con cenizas volcánicas .....	105
4.2.	Recubrimientos de $Gd_2Zr_2O_7$ infiltrados con cenizas volcánicas.....	108
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....		110
5.	Conclusiones.....	111
5.1.	Síntesis y características de cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	111
5.2.	Infiltración de cenizas volcánicas en cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ .....	111
5.3.	Infiltración de cenizas volcánicas en recubrimientos de barrera térmica .....	113
Anexos .....		114
Referencias.....		115

# Índice de Figuras

Figura 1. (a) esquema de una muestra policristalina, conformada por granos separados y regiones desordenadas, fronteras de grano. (b) Microestructura típica vista a través de un microscopio óptico [24].	16
Figura 2. Técnicas de procesamiento de cerámicos avanzados [23].	19
Figura 3. (a) Compactación uniaxial de polvos durante sus diferentes etapas, (b) Microestructura de un material cerámico, tantalita de bario-magnesio preparado mediante compactación y sinterización. (c) Mecanismos de difusión en la sinterización [23], [24].	21
Figura 4. Esquema que muestra la arquitectura general de un recubrimiento de barrera térmica con el fin de proteger los componentes metálicos y cerámicos [26].	22
Figura 5. Estructuras tipo fluorita defectuosa y pirocloro para el LZO. Las vacancias de oxígeno causan una disminución local del número de coordinación en la estructura fluorita [35].	25
Figura 6. Diagramas de fase calculados para sistemas binarios de $ZrO_2$ y $REO_{1.5}$ . se insertó el diagrama binario de la fase YSZ como comparación. Note los cambios sistemáticos conforme disminuye el tamaño del catión de RE, desde La hasta Lu, incluyendo la expansión del campo de la fase fluorita. La zona gris horizontal detalla el rango de temperaturas de operación de las turbinas [2].	26
Figura 7. Esquema general de daños intrínsecos y extrínsecos de los RBT. Se muestra, abajo a la derecha, la degradación termoquímica ocasionada por depósitos fundido de CMAS [4].	28
Figura 8. Composición química de depósitos fundidos de diferentes fuentes. Se observa en la quinta posición, de izquierda a derecha, la CV de Eyjafjallajökull [4].	29
Figura 9. (a, b) Diagrama ternario; a 1300 °C y 1500 °C, respectivamente, de los principales óxidos presentes en depósitos fundidos. Se observa en color azul y naranja oscuros la fracción líquida a las temperaturas dadas. En azul y naranja claro la fracción semi fundida. Las fracciones líquidas poseen líneas que indican la viscosidad del fundido y el tiempo que tardaría para infiltrar una profundidad de 150 $\mu m$ . (c) muestra la fracción líquida de (a) y el efecto de agregar un 10 % mol de $FeO_x$ , $MgO$ y $FeO_x$ con $MgO$ [10].	30
Figura 10. Productos de reacción reportados en las interacciones entre RBT basados en ZTR con partículas silíceas fundidas [10].	32
Figura 11. Esquema general del mecanismo de reacción de $RE_xM_yO_{3/2x+2y}$ con silicatos fundidos. Se observan los procesos de disolución, difusión y reprecipitación de diferentes tipos de fases de cristalización reactiva. La parte inferior ilustra los cambios de la región de reacción, teniendo como base una interacción entre un RBT y una composición particular de CMAS, al variar la composición del depósito, RE y el M [10].	33
Figura 12. Diagrama de flujo general de la fabricación de cerámicos de LGZO.	37

Figura 13. (a) distribución de tamaño de partícula de los polvos calcinados de LGZO, (b) influencia de la formación de fase pirocloro en LZO, (c) imagen de MEB de polvos molidos y calcinados de LZO. ....	42
Figura 14. Microestructura de los cerámicos de LGZO sinterizados a 1450 °C. (a) Imágenes de MEB mostrando la densidad relativa de los cerámicos, (b) imágenes de MFA mostrando los granos de los cerámicos y sus tamaños de grano promedio, y (c) distribución del tamaño de grano de los cerámicos [36]. ....	43
Figura 15. Espectros de EDS de los cerámicos de LGZO sinterizados. ....	44
Figura 16. Difracción de rayos X de (a) cerámicos sinterizados de LGZO, (b) desplazamiento de pico de difracción de los planos (622) y (c) parámetro de red en función de la fracción molar de Gd en LGZO [36], comparado con lo reportado por Wan <i>et al</i> [18]. ....	45
Figura 17. Espectros Raman y deconvolución de bandas de cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75, (e) GZO. (f) Número de onda en función de la fracción molar de Gd <sup>3+</sup> en LGZO mostrando el desplazamiento Raman de los respectivos modos vibracionales [36]. ....	47
Figura 18. Propiedades mecánicas de los cerámicos de LGZO sinterizados. (a) Dureza en función de la fracción molar de Gd, (b) tenacidad a la fractura, calculada mediante método de Anstis, en función de la carga y fracción molar de Gd. ....	48
Figura 19. Propiedades térmicas calculadas a temperatura ambiente, 25 °C, en función de la fracción molar de Gd. (a) Difusividad térmica, (b) capacidad calorífica y (c) conductividad térmica. ....	50
Figura 20. Patrones de DRX de las CVs de (a) Colima y (b) Popocatepetl. Se puede observar las curvas de los refinamientos Rietveld y los porcentajes de fase [36]. ....	52
Figura 21. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Colima; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de Gd <sup>3+</sup> ) [36]. ....	54
Figura 22. Mapeos elementales de cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima. (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO [36]. ....	55
Figura 23. Fases identificadas en muestras infiltradas con CV de Colima de (a, d) LGZO50 y GZO, (b, e) patrones de DRXIR en función de la profundidad de infiltración, (c, f) cantidades de fase obtenidas mediante refinamiento Rietveld [36]. ....	59
Figura 24. Espectros Raman, en función de la profundidad, de la sección transversal de muestras infiltradas con CV de Colima de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO [36]. ....	61
Figura 25. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de Gd <sup>3+</sup> ) ....	63
Figura 26. Mapeos elementales de cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull. (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO. ....	64

Figura 27. Patrones de DRXIR y fases identificadas en función de la profundidad de infiltración de muestras infiltradas con CV de Eyjafjallajökull en muestras de (a, b) LGZO25 y GZO, respectivamente.....	69
Figura 28. Espectros Raman, en función de la profundidad, de la sección transversal de muestras infiltradas con CV de Eyjafjallajökull de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO.....	72
Figura 29. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Popocatépetl; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de $Gd^{3+}$ ). .....	74
Figura 30. Imagen de MEB de la sección transversal de LZO infiltrado con CV de Popocatépetl. (b) Mapeos elementales de los principales cationes involucrados. ....	75
Figura 31. imágenes de MFA de la sección transversal de LZO infiltrada con CV de Popocatépetl. Se observa la morfología de fases reprecipitadas de (a, c, e, f, g) Ap, (b, d, f, g) $m\text{-ZrO}_2$ y (h) cerámico de LZO. ....	76
Figura 32. Mapa de contorno de módulo de elasticidad y dureza de fases reprecipitadas (ver Figura 31) de (a, b) $m\text{-ZrO}_2$ , (c, d) Ap y $m\text{-ZrO}_2$ . ....	78
Figura 33. Mapa de contorno de módulo de elasticidad y dureza de fases reprecipitadas (ver Figura 31) de (a, b, c) Ap y (d) LZO.....	79
Figura 34. Propiedades mecánicas de fases reprecipitadas en la región de infiltración de LZO, infiltrado con CV del Popocatépetl. (a) Modulo de elasticidad y (b) dureza. ....	81
Figura 35. Fases identificadas en LZO infiltrado con CV de Popocatépetl. (a) Imagen MEB de la sección transversal de la muestra, (b) Patrones GIXRD en función de la profundidad de infiltración y (c) cantidades de fase obtenidas mediante refinamiento Rietveld. ....	83
Figura 36. Microestructura de la muestra de LZO infiltrada observada mediante EBSD, (a) sección transversal de la zona de reacción, (b) imagen de bandas de contraste, (c) distribución de fases reprecipitadas,(d) orientaciones cristalográficas de las fases reprecipitadas (e) mapeo elemental de los principales cationes, Si, Zr y La; (f) mapas de polo inverso de las fases identificadas, $m\text{-ZrO}_2$ Ap y LZO. ....	84
Figura 37. Espectroscopia Raman lineal sobre la zona de reacción del LZO infiltrado con CV de Popocatépetl. (a) Espectros Raman en función de la profundidad de infiltración, (b) deconvolución de las principales bandas de las fases reprecipitadas y (c) mapa de contorno de intensidad Raman, imagen MEB con línea punteada en donde se llevó a cabo la medición. ....	86
Figura 38. Espectroscopia Raman en 2D de la región de infiltración de la muestra de LZO infiltrada con CV de Popocatépetl. Las bandas principales de fases reprecipitadas de $m\text{-ZrO}_2$ , Ap y LZO se usaron para identificar sus distribuciones. ....	87
Figura 39. Aglomerados de GZO observados mediante imágenes de (a, b) MEB y (c) distribución de tamaño de aglomerado. ....	88
Figura 40. Imágenes de MEB de las secciones transversales de RBT de GZO fabricados a velocidades de depósito de (a, c) 0.75 m/s y (b, d) 1 m/s. (c, d) imágenes de MEB	

magnificadas mostrando sus densidades relativas de 91.71 % y 89.83 %, respectivamente. ....	90
Figura 41. Imagen tomada mediante un microscopio óptico de la sección transversal de RBT de GZO fabricados con una velocidad de depósito de (a) 0.75 m/s y (b) 1.00 m/s. (c, d) microestructura de los RBT observada mediante imágenes de MFA.....	91
Figura 42. Imagen de MEB de la sección transversal de un RBT de GZO, fabricado con una velocidad de depósito de 1 m/s, infiltrado con CV de Popocatépetl a 1250 °C durante 1h; se aprecia zona de reacción resultante de la interacción entre la CV y el RBT (b) Imagen ampliada de la zona de reacción, se observan las diferentes fases reprecipitadas como productos de reacción, en la parte inferior se muestra los mapeos elementales de los principales cationes involucrados.....	92
Figura 43. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Colima a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min. ....	95
Figura 44. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Popocatépetl a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min. ....	96
Figura 45. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Eyjafjallajökull a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min. ....	97
Figura 46. Profundidad de infiltración en RBT de GZO, a 1250 C y 10 h, en función del tipo de CV y del tiempo de infiltración y velocidades de infiltración calculadas en dos etapas, I (0-60 min) y II (60-600 min). ....	99
Figura 47. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Colima a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min. ....	101
Figura 48. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Popocatépetl a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.....	102
Figura 49. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Eyjafjallajökull a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min. ....	103

# Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química de las CVs, determinadas por ICP [5].	51
Tabla 2. Composición química de zirconias observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].	56
Tabla 3. Composición química de apatitas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].	57
Tabla 4. Composición química de Ans observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].	57
Tabla 5. Composición química de zirconias observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.	65
Tabla 6. Composición química de apatitas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.	65
Tabla 7. Composición química de G observados en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.	66
Tabla 8. Composición química de Ans observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.	67
Tabla 9. Composición química de espinelas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.	67

# Introducción

El rendimiento termodinámico de las turbinas usadas en la industria aeronáutica puede ser mejorado mediante un incremento en la temperatura de operación en la entrada de las turbinas. Sin embargo, este incremento puede causar un impacto significativo en los componentes metálicos de la sección caliente de las turbinas. Los recubrimientos de barrera térmica (RBT) son extensamente usados en la industria aeroespacial para proteger tales componentes metálicos. La zirconia estabilizada con 6-8 % en peso de itria (7YSZ) ha sido el material de barrera térmica más comúnmente empleado para dicho propósito [1]. No obstante, las temperaturas máximas de operación del 7YSZ han sido alcanzadas, debido al carácter metaestable de la fase tetragonal no transformable ( $t'$ ). Estas limitaciones son observadas en altas temperaturas de operación, en donde la desestabilización de la fase  $t'$  es inducida mediante la transformación a fase monoclinica estable durante el enfriamiento [2], [3]. Adicionalmente, se ha reportado extensamente que la fase 7YZS se degrada en contacto con componentes de aluminosilicatos de calcio magnesio (CMAS) fundidos en altas temperaturas [4], [5]. Algunas partículas aerotransportadas ricas en silicio, tales como cenizas volcánicas (CVs) son succionadas por las turbinas, infiltrando a través de la porosidad del recubrimiento para finalmente solidificar durante el enfriamiento y producir esfuerzos residuales que pueden causar la falla de los RBT [6]. Por consiguiente, la temperatura de trabajo y durabilidad de los RBT están directamente limitadas por las complejas interacciones termoquímicas y termomécanicas con la las partículas silíceas fundidas [7]–[9]. Debido al potencial daño, que estas pueden infligir en los RBT, los residuos silíceos poseen un riesgo significativo para los motores de las aeronaves. El caso más conocido ocurrió con la erupción del volcán Eyjafjallajökull en el 2010, la cual impuso severas limitaciones en el tráfico aéreo europeo [9].

Las interacciones entre los RBT y los residuos silíceos han sido primariamente estudiadas mediante el uso de depósitos sintéticos de CMAS. Sin embargo, las composiciones químicas de las CVs pueden diferir significativamente de los CMAS. Las CVs poseen una considerablemente mayor cantidad de elementos que no están presentes en los CMAS [10]. Por ejemplo, se ha reportado que la composición química de volcanes tales como Eyjafjallajökull, Colima y Popocatepetl contienen Fe, K, Na y Ti [5]; lo cual genera diferencias importantes en Ca, Mg, Al y Si entre los CMAS y las CVs. Consecuentemente, estos contrastes químicos pueden resultar en

variaciones significativas en el comportamiento térmico y reactividad del vidrio fundido con el RBT o material cerámico durante el proceso de infiltración.

En México, diversos volcanes activos constantemente presentan actividad eruptiva y representan una amenaza constante para las aeronaves. Entre ellos se destacan los volcanes de Colima y Popocatepetl, los cuales están ubicados en corredores aéreos de alto tráfico y continuamente emiten cantidades significativas de residuos silíceos en la atmosfera que pueden alcanzar las turbinas de las aeronaves e infiltrar los RBT. Aunque el efecto de las CVs de Colima y Popocatepetl en la integridad de RBT en aeronaves no ha sido todavía reportado, se ha llevado a cabo muchos estudios sobre el efecto de diversos tipos de CVs y CMAS, considerando un amplio rango de composiciones, para comprender el riesgo asociado con la infiltración en varios tipos de RBT [5], [10], [11].

Los zirconatos de tierras raras (ZTR) han llamado la atención de la comunidad científica debido a su excelente resistencia ante la infiltración de partículas silíceas fundidas, así como también por sus excelentes propiedades como materiales de barrera térmica, tales como baja conductividad térmica, resistencia a la sinterización, estabilidad de fase, etc. [12]. En el rango de operación de las turbinas de los motores de aeronaves, los cerámicos de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) y  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO) presentan una, particularmente, alta resistencia a la infiltración [9], [13], [14]. Durante el proceso de infiltración de estos materiales cerámicos, las partículas silíceas fundidas disuelven los ZTRs, generando que sus constituyentes se difundan desde el frente de disolución hacia el líquido fundido, produciendo regiones saturadas que promueven la reprecipitación de nuevas fases cristalinas en el vidrio, ceniza volcánica fundida. En los ZTRs, el mecanismo mediante el cual cesa la infiltración está estrechamente relacionado a la reprecipitación de apatitas de tierras raras ( $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , Ap), debido a que presentan una morfología favorable que puede parcialmente sellar los canales de infiltración y limitar el espesor de la región de reacción [3], [9], [15], [16].

Por otro lado, se ha reportado que los cerámicos de zirconato de lantano-gadolinio ( $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , LGZO) presentan soluciones solidas en un amplio rango de composiciones [17] y poseen una conductividad térmica más baja que el LZO y GZO puros [18]. Adicionalmente, un estudio previo reporto la formación de Ap y otras fases, tipo silicatos, como productos de reacción

en mezcla de polvos de LZO, LGZO y GZO con CVs [13]. Sin embargo, no se ha llevado a cabo ningún estudio acerca del comportamiento de soluciones sólidas de LGZO bajo infiltración por CVs, ricas en silicio, mexicanas. El estudio del riesgo asociado al daño infligido por CVs de Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull en cerámicos densificados para evaluar la resistencia intrínseca a la infiltración en materiales de LGZO está aún inexplorado. En este sentido, es pertinente aun la aplicación de técnicas de caracterización localizadas para evaluar a escala micrométrica, los productos de reacción y subsecuentemente asociarlos con los riesgos impuestos por partículas de CVs aerotransportadas y depositadas sobre LGZO.

La espectroscopia Raman ha sido extensamente usada para identificar enlaces químicos de moléculas y sus modos vibracionales [19]. Por ejemplo, las bandas Raman características de diferentes fases, comúnmente presentes en interacciones entre CVs y RBT, tales como ZTR, Aps, *m*-ZrO<sub>2</sub>, *t*-ZrO<sub>2</sub>, *c*-ZrO<sub>2</sub>, garnet (G), anortita (An) y espinela (Sp) han sido identificadas y discutidas a profundidad por diversos investigadores [10], [12], [20]–[22]. Actualmente, no se ha reportado en la literatura ningún estudio sobre la caracterización mediante espectroscopia Raman de productos de reacción de interacciones entre cerámicos o RBT con CVs o CMAS. Por esta razón, la espectroscopia Raman puede proveer información importante sobre la desestabilización de cerámicos y RBT de ZTR mediante la identificación de fases reprecipitadas en la región de infiltración.

En este sentido, este trabajo presenta información sobre las interacciones entre los ZTR con CVs. Principalmente, la influencia de las composiciones químicas de las CVs y los sistemas de LGZO en la cinética de infiltración y fases reprecipitadas, con el fin de comprender ampliamente el mecanismo de infiltración y evaluar el nivel de riesgo asociado de las diferentes interacciones. Para este propósito, cerámicos y RBT fueron fabricados y sometidos a experimentos de infiltración. Con el fin de identificar características en función de la profundidad de infiltración, las muestras infiltradas fueron caracterizadas con diferentes técnicas. Los resultados obtenidos proveen un entendimiento fundamental de los fenómenos de infiltración de CVs mediante la identificación de los productos de reacción de los cerámicos y RBT infiltrados.

# Resumen

Los efectos de la ingestión de partículas silíceas provenientes de eventos piroclásticos de volcanes activos por turbinas de aviones y la subsecuente reacción con los recubrimientos de barrera térmica ha captado la atención de la comunidad científica en años recientes. Los productos de reacción de los experimentos de infiltración, a 1250 °C durante 10 h, de los cerámicos y recubrimientos de zirconatos de lantano-gadolinio con cenizas volcánicas fundidas de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull se presentan y discuten como función del contenido de  $Gd^{3+}$ . En los cerámicos, se sintetizaron cinco composiciones, variando el contenido de  $Gd^{3+}$  en la solución sólida, mediante el método de coprecipitación, calcinación, prensado de polvos y sinterización. Estas composiciones incluyen los zirconatos de lantano y gadolinio puros. El estudio de la profundidad de infiltración e identificación, y en algunos casos cuantificación, de los productos de reacción entre las cenizas volcánicas fundidas y los sistemas cerámicos se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido, composición química medida mediante espectroscopia de rayos X con energía dispersiva, difracción de rayos X de incidencia rasante y espectroscopia Raman. Los cerámicos de zirconato de lantano presentaron la mayor resistencia a la infiltración con todas las cenizas volcánicas evaluadas. Las características de las fases de las regiones de reacción exhiben dependencia del contenido de gadolinio de los cerámicos de zirconato de lantano gadolinio y mostraron la presencia de fase de apatita, zirconia monoclinica, zirconia tetragonal, zirconia cubica, espinela, anortita y garnet, dependiendo las interacciones. Adicionalmente, se estudió la infiltración, a 1250 °C durante 1, 5 y 10 h; de las cenizas volcánicas en recubrimientos de barrera térmica de zirconato de gadolinio, fabricados mediante rociado atmosférico por plasma usando una pistola de rociado METCO 9MB. Posteriormente, la región de reacción se estudió mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia Raman. Los estudios llevados a cabo mostraron que cambios en las regiones de reacción tienen una fuerte dependencia, tanto del contenido de  $Gd^{3+}$  en los cerámicos como de la composición química de la ceniza volcánica. Por otro lado, los recubrimientos infiltrados exhiben resultados interesantes acerca de la cinética de reacción en función de la composición de la ceniza volcánica y el rol de las fases reprecipitadas.

**Palabras clave:** zirconatos de tierras raras, infiltración, recubrimientos de barrera térmica, espectroscopia Raman, cenizas volcánicas.

# Abstract

The effects of ingestion of airborne particles from pyroclastic events of active volcanoes by aircraft turbines and the subsequent reaction with the thermal barrier coatings have attracted the attention of the scientific community in recent years. The reaction products of infiltration experiments, at 1250 °C for 10 h, of the ceramics and thermal barrier coatings of lanthanum-gadolinium zirconates with molten volcanic ashes from Colima, Popocatepetl and Eyjafjallajökull volcanoes are presented and discussed as function of the Gd<sup>3+</sup> content. In the ceramics, five compositions, varying the Gd<sup>3+</sup> content in the solid solutions, were synthesized by the coprecipitation-calcination method and later pressing and sintering. These compositions include pure lanthanum and gadolinium zirconates, respectively. The study of the infiltration depth and identification, and in some cases quantification, of the reaction products between the molten volcanic ashes and the ceramics is carried out by scanning electron microscopy, chemical composition with energy dispersive X-ray spectroscopy, grazing incident X-ray diffraction as well as Raman spectroscopy. The LZO ceramics presented the greatest infiltration resistance against all the molten volcanic ashes assessed. The phase characteristics and the reaction layers exhibit dependency with the gadolinium content in the lanthanum-gadolinium ceramics and show the presence of phases of apatites, monoclinic zirconia, tetragonal zirconia, cubic zirconia, spinel, anorthite and garnet depending on the interaction assessed. Additionally, the infiltration, at 1250 °C for 1, 5 and 10 h; of the volcanic ashes deposited over gadolinium-zirconate-based thermal barrier coatings, manufactured by atmospheric plasma spray with a spray gun METCO 9MB. Afterwards, the study of infiltrated coating's reaction layers and phase characterizations were performed by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The performed studies show that changes in the reaction layers have a strong dependency, both as the gadolinium content in the ceramics as volcanic ashes' compositions. On the other hand, the infiltrated coatings show interesting results about the reaction kinetics as function of the volcanic ashes' compositions and the reprecipitated phases' roles.

**Keywords:** Rare-earth zirconates, infiltration, thermal barrier coatings, Raman spectroscopy, volcanic ashes.

# Hipótesis

En los sistemas de materiales de barrera térmica de  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ , la resistencia a la infiltración en altas temperaturas (1250 °C) no solamente está en función de favorecer la precipitación de la fase de apatita, sino que también está en función de la distribución de los productos de reacción y sus interacciones durante la cristalización de los mismo en la región de infiltración. En este sentido, el tipo y distribución de los productos de reacción influye directamente en la resistencia a la infiltración y depende tanto de la composición de la CV como del tipo y cantidad de cationes de tierras raras disueltas en el fundido.

## Objetivo general

Obtener cerámicos multifuncionales de soluciones solidas de zirconatos de lantano gadolinio vía coprecipitación-calcinación, de polvos compactados, para medir la infiltración por cenizas volcánicas y posterior uso como recubrimientos de barrera térmica.

## Objetivos específicos

### 1. Etapa de fabricación de cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e infiltración de cenizas volcánicas

1. Sintetizar vía húmeda polvos precursores de sistemas de zirconatos de lantano gadolinio.
2. Obtener polvos cerámicos de zirconatos de lantano gadolinio con alta homogeneidad de fase.
3. Fabricar cerámicos de zirconatos de lantano gadolinio mediante prensado isostático, con el fin de medir la infiltración de cenizas volcánicas.
4. Caracterizar estructural y morfológicamente los polvos y cerámicos de zirconatos de lantano gadolinio; así como sus productos de reacción con las cenizas volcánicas.

## **2. Etapa de fabricación de los recubrimientos de barrera térmica e infiltración de cenizas volcánicas**

5. Caracterizar polvos comerciales de zirconato de gadolinio para su aplicación mediante rociado térmico.
6. Obtener recubrimientos de zirconato de gadolinio mediante rociado atmosférico por plasma.
7. Caracterizar estructural y morfológicamente los recubrimientos obtenidos.
8. Evaluar la resistencia a la infiltración, por cenizas volcánicas, de los recubrimientos.

### **Justificación**

Los RBT son amplia y principalmente usados en la industria aeronáutica para aislar térmicamente los componentes calientes de las turbinas de los motores de los aviones, cuyas temperaturas de operación han incrementado significativamente en los últimos años, con el fin de mejorar su desempeño. El YSZ es, y ha sido por largo tiempo, el material más ampliamente usado como material de barrera térmica. Sin embargo, su uso está restringido a temperaturas de operación por debajo de los 1200 °C, debido a la inestabilidad de su fase tetragonal metaestable ante ciclos de calentamiento y enfriamiento a mayores temperaturas. Por lo tanto, esta constante demanda en el incremento de la temperatura de operación de los motores exige la búsqueda de materiales alternativos al YSZ para mantener la integridad de los RBT.

La degradación termoquímica en altas temperaturas por infiltración de cenizas volcánicas fundidas ha sido reconocida por la comunidad científica como la mayor amenaza a los RBT; puesto que estas se depositan sobre su superficie, se infiltran a través de su estructura porosa y lo degradan. Uno de los casos más conocidos se produjo el 14 de abril de 2010, cuando el volcán Eyjafjallajökull, en Islandia, erupcionó y liberó enormes cantidades de partículas de CV en la atmosfera, las cuales estuvieron suspendidas durante un largo periodo de tiempo esparciéndose por todo el continente europeo, partes de Canadá y los Estados Unidos, trayendo consecuencias severas a la industria aeronáutica y manteniendo el tráfico aéreo parado durante meses.

Los ZTR, han llamado la atención de la comunidad científica debido a sus excelentes propiedades como material de barrera térmica, en especial su alta resistencia a la infiltración de silicatos fundidos en altas temperaturas de operación. Entre los ZTR destacan el LZO y el GZO, los cuales presentan solubilidad total como LGZO con fase pirocloro. No obstante; la interacción termoquímica, en altas temperaturas, de los sistemas LGZO con silicatos fundidos no ha sido ampliamente estudiada.

México posee una gran cantidad de volcanes activos que presentan constante actividad piroclástica y están ubicados en zonas con importante tráfico aéreo; por ejemplo, los volcanes de Colima y Popocatépetl, los cuales liberan constantemente cantidades importantes de CVs en la atmosfera y representan un riesgo para la seguridad aérea. En este sentido, el estudio de las interacciones del sistema LGZO, en un amplio rango de composiciones, con CVs de Popocatépetl y Colima es necesario para comprender sus mecanismos y cinéticas de infiltración con el fin de establecer el riesgo potencial de estas cenizas sobre materiales de barrera térmica.

# **CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

# 1. Marco Teórico

En este capítulo se define un cerámico y se describen sus principales características y propiedades. Se muestran las bases teóricas necesarias para comprender los fenómenos involucrados en los mecanismos de degradación termoquímica de los RBT. Se describe detalladamente: los sistemas de RBT, sus componentes y aplicaciones; los ZTR, sus propiedades, estructura y sus reacciones con los silicatos fundidos.

## 1.1. Aspectos generales de los materiales cerámicos

Los cerámicos se definen como componentes sólidos que son formados mediante la aplicación de calor, y algunas veces calor y presión, y se componen de al menos dos elementos de los cuales al menos uno es un no metal o un sólido elemental no metálico. El otro elemento puede ser un metal u otro sólido elemental no metálico. Kingery definió los cerámicos como lo que no es un metal, un semiconductor o un polímero es un cerámico. Los materiales cerámicos se utilizan en una amplia gama de tecnologías como refractarios, bujías, dieléctricos en capacitores, sensores, abrasivos, etc. Por ejemplo, los materiales cerámicos usualmente aparecen en la naturaleza en forma de óxidos o como materiales naturales; el cuerpo humano tiene la asombrosa capacidad de fabricar hidroxiapatita, un material cerámico que se encuentra en los huesos y en los dientes. Los materiales cerámicos se utilizan también como recubrimientos. Los vidriados son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos de vidrio; los esmaltes son recubrimientos cerámicos aplicados a objetos metálicos. La alúmina, silicio y zirconia se encuentran entre los materiales cerámicos más usados [23], [24].

### 1.1.1. Microestructura de los cerámicos

Los sólidos cristalinos existen ya sea como cristales individuales o sólidos policristalinos. Un cristal individual es un sólido en el cual el arreglo periódico de los átomos es perfecto y se extiende a través de todo el espécimen sin interrupción. Un sólido policristalino, se conforma de una colección de muchos cristales individuales, denominados granos, separados uno del otro mediante áreas desordenadas conocidas como límites de grano.

## Capítulo 1

típicamente, en los cerámicos los granos se encuentran en el rango de entre 1-50  $\mu\text{m}$  y son visibles solo bajo el microscopio, Figura 1. La forma y el tamaño de los granos, junto con la presencia de porosidad, fases secundarias, etc., y sus distribuciones describen el termino microestructura. Muchas de las propiedades de un cerámico dependen de su microestructura [24].

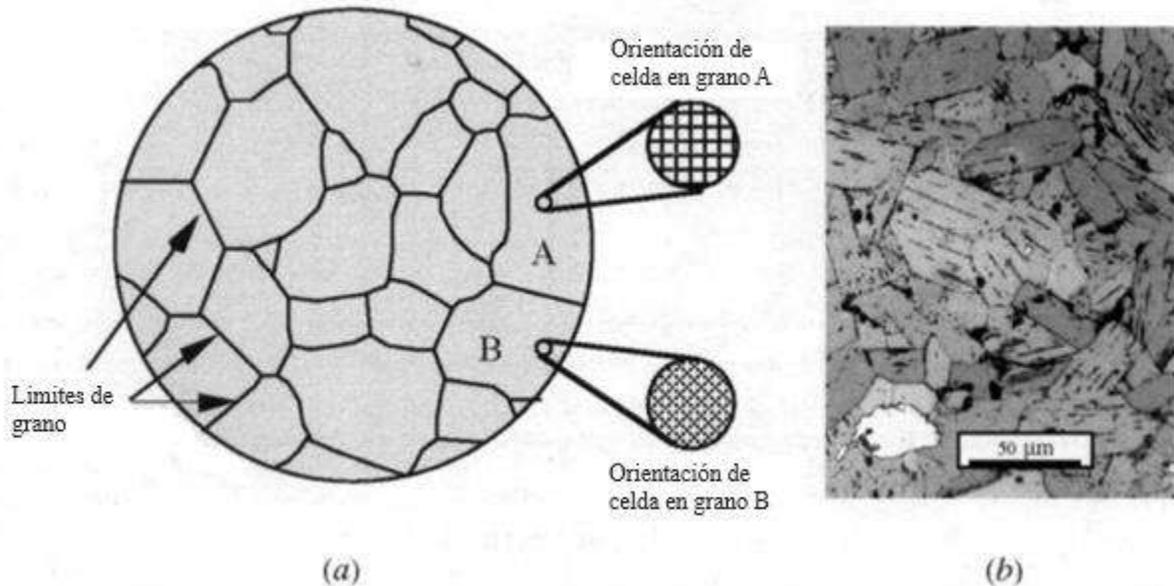


Figura 1. (a) esquema de una muestra policristalina, conformada por granos separados y regiones desordenadas, fronteras de grano. (b) Microestructura típica vista a través de un microscopio óptico [24].

### 1.1.2. Características generales de los cerámicos

En general, los cerámicos son duros, resistentes al desgaste, frágiles, propensos al choque térmico, refractarios, aislantes térmicos y eléctricos, no magnéticos, químicamente estables, resistentes a la oxidación. Como toda generalización, habrá excepciones; algunos cerámicos presentan alta conductividad térmica y eléctrica, mientras otros son incluso super conductores o magnéticos [24].

### 1.1.3. Aplicaciones de los cerámicos

Los cerámicos tradicionales son bastante comunes, desde porcelana china hasta productos de vidrio. Actualmente, los cerámicos tienen usos que años anteriores eran inconcebibles; aplicaciones que van desde motores cerámicos para comunicaciones ópticas, aplicaciones

## Capítulo 1

electroópticas para materiales laser, y sustratos en circuitos electrónicos para electrodos en dispositivos fotoelectroquímicos [23]–[25].

Históricamente, los cerámicos fueron principalmente explotados por sus propiedades de aislamiento térmico, porcelana y alúmina son un claro ejemplo. Actualmente, los así llamados cerámicos eléctricos y electrónicos desempeñan un rol importante en cualquier sociedad moderna, Por ejemplo, sus propiedades como aislantes junto con su excelente estabilidad térmica y ambiental los hacen materiales idóneos para materiales de sustrato en dispositivos electrónicos. El desarrollo de las familias de las perovskitas con constantes dieléctricas extremadamente elevadas representan una parte importante del mercado de los capacitores. Similarmente, el desarrollo de cerámicos magnéticos basados en espinelas de hierro es hoy en día una tecnología importante. Otras propiedades de los cerámicos que están, actualmente, siendo explotadas incluyen los cerámicos piezoeléctricos para sensores y actuadores. Las características no lineales de la relación de corriente-voltaje para protección de circuitos, y cerámicos iónicamente conductores para el uso de electrolitos en celdas de combustible de altas temperaturas y como sensores químicos [23].

Estas aplicaciones no incluyen a cerámicos superconductores. Los cuales presentan innumerables aplicaciones. Entre las aplicaciones más estudiadas de los cerámicos, se encuentran las propiedades mecánicas, dureza, resistencia al desgaste, y resistencia a la corrosión. Las aplicaciones incluyen herramientas de corte, boquillas, válvulas, rodamientos en ambientes agresivos, etc., Sin embargo, la refractariedad de los cerámicos y su habilidad para soportar cargas en altas temperaturas, junto con sus bajas densidades, han creado también un creciente interés. Las aplicaciones en esta área incluyen a todos los cerámicos para motores para el transporte y producción de energía. En principio, las ventajas de todos los cerámicos para motores son demasiadas e incluye un peso más bajo, más altas temperaturas de operación, lo cual se traduce en más altas eficiencias, y menor contaminación. Se ha visualizado también que tales cerámicos no requieran un enfriamiento y podrían no necesitar lubricación, lo cual una vez más simplificaría el diseño de los motores, reduciendo el número de partes móviles y disminuyendo el peso del vehículo [23].

### 1.1.4. Síntesis de polvos cerámicos

Generalmente, los materiales cerámicos se procesan a partir de polvos, debido a sus altas temperaturas de fusión y comportamiento frágil a la tensión. El paso de fabricación de un polvo cerámico se define como síntesis. Se parte de un polvo cerámico el cual se prepara mediante triturado, molido, mezcla de polvos, secado, secado por atomización, etc. Posteriormente mediante uso de técnicas como compactación, moldeo en cinta, extrusión y moldeo por escurrimiento, para convertir polvos procesados en la forma deseada, la cual se conoce como cerámico en verde. Un cerámico en verde es un material que aún no ha sido sinterizado. El proceso de formación de un cerámico en verde se denomina procesamiento de polvos, Figura 2. El cerámico en verde se consolida mediante un tratamiento de alta temperatura conocido como sinterización. En este proceso, el cerámico en verde se calienta a una temperatura elevada, usando una atmósfera controlada, para obtener un material denso. El material cerámico es sujeto después a operaciones adicionales como el rectificado, pulido o maquinado, según la aplicación final. A continuación, se describen algunas de las técnicas usadas para la manufactura de polvos cerámicos [23].

El molino de bolas es un procedimiento empleado para reducir el tamaño de los minerales y para mezclar los diferentes polvos usados. Este molino consiste en un recipiente cilíndrico que contiene un medio molidor (esferas de aluminio, alúmina o zirconia). Las colisiones entre el medio molidor y el material cerámico causan la reducción del tamaño de las partículas. La calcinación se refiere a calentar un material con el objetivo de descomponerlo o eliminar el agua después de la deshidratación. La calcinación también se refiere a calentar una mezcla de productos químicos (por ejemplo, óxidos o carbonatos) donde pueden ocurrir reacciones químicas entre sólidos que puede llevar a la formación de fases cerámicas de interés [23].

## Capítulo 1

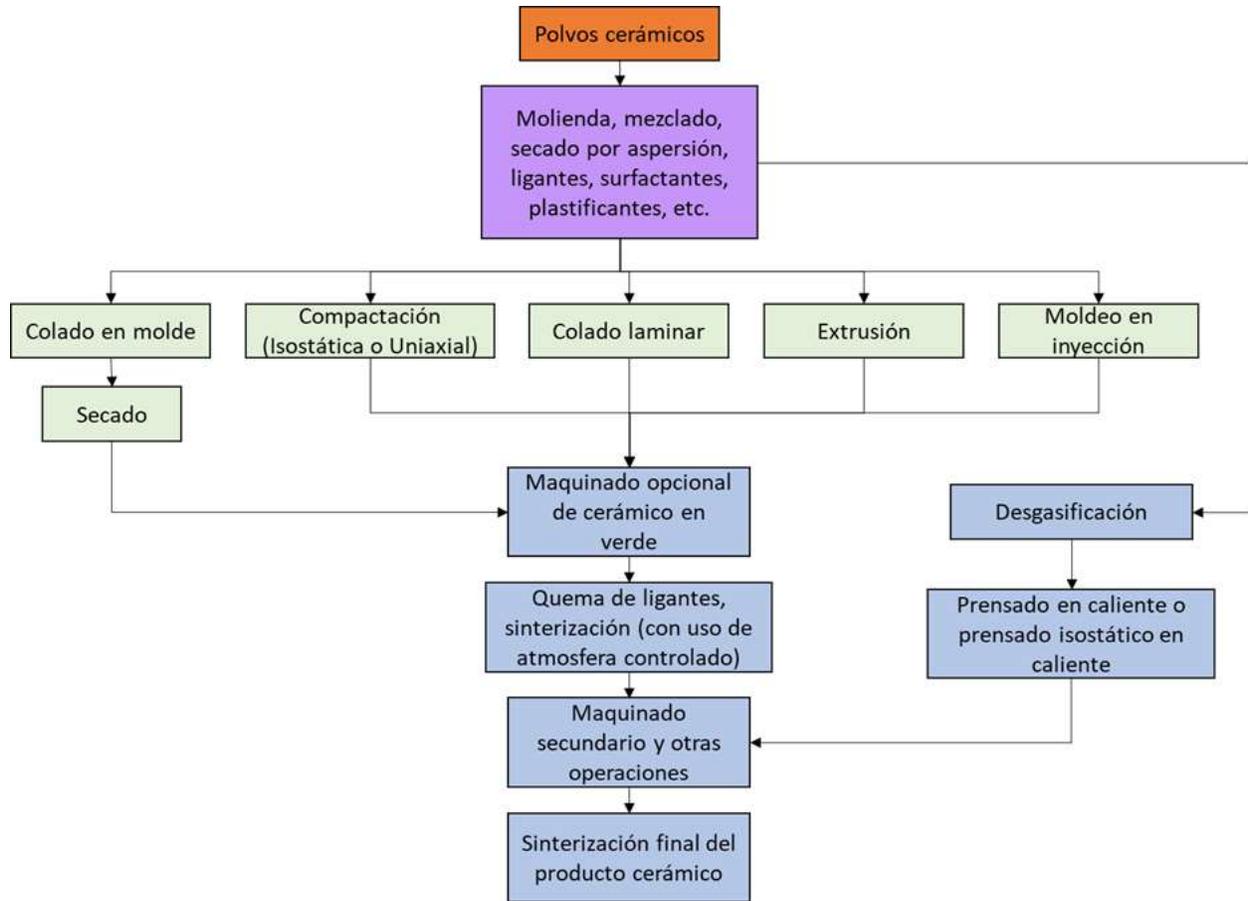


Figura 2. Técnicas de procesamiento de cerámicos avanzados [23].

### 1.1.5. Técnicas químicas para la síntesis de polvos cerámicos

Mediante los procesos químicos se pueden obtener polvos químicamente homogéneos, ultrafinos y de alta pureza. Estas técnicas incluyen el proceso de sol-gel, síntesis hidrotérmica, precipitación química y secado por congelamiento. El proceso sol-gel, por ejemplo, se utiliza para elaborar grandes cantidades de abrasivos cerámicos de alta calidad y otros materiales en forma de polvos o de fibras. Un sol es una dispersión de materia coloidal. Esto se convierte en un gel y finalmente en un producto útil; por ejemplo, una película delgada, un polvo o un material cerámico poroso y monolito. Los precursores metal-orgánicos poliméricos, es decir, partículas de óxido coloidal, se utilizan para generar materiales cerámicos sencillos o multicomponentes a bajas temperaturas [23], [24].

Independientemente del proceso de fabricación usado, el tamaño promedio de partícula, distribución del tamaño de partícula, forma de las partículas, su tipo y la concentración de

impurezas, así como las fases cristalinas presentes y finalmente el área superficial de los polvos son algunas propiedades de dichos polvos que se miden o determinan. Las propiedades de los materiales sinterizados dependen de manera crítica de estas características de los polvos cerámicos, así como del procesamiento de dichos polvos.

### **1.1.6. Compactación y sinterización**

La compactación y sinterización es una de las formas más eficientes para la fabricación de piezas pequeñas de formas simples. Durante la sinterización se da la disminución del área superficial del polvo. En la etapa de compactación uniaxial se aplica una fuerza de compactación en una sola dirección, Figura 3(a). La Figura 3(b) muestra la microestructura final obtenida mediante este proceso en un cerámico. El proceso de sinterización comprende diversos mecanismos de transporte de masa. Con la sinterización, los límites de grano y la difusión volumétrica contribuyen a la densificación. La difusión superficial y la condensación por evaporación pueden originar el crecimiento de grano, Figura 3(c) [23], [24].

La compactación se utiliza para producir cerámicos en verde; los cuales poseen una resistencia considerable para poderse manipular y maquinar. No obstante, existe otro proceso de compactación, denominado prensado isostático en frío, en donde la presión se aplica utilizando aceite. La compactación isostática en frío se utiliza para obtener una mayor densidad en verde o cuando se requiere la compactación de piezas complicadas. Por otro lado; en la etapa de sinterización, la temperatura a la que ocurre el sinterizado está determinada por la cinética de la difusión, la química de los defectos, el tamaño promedio de las partículas en polvo y la presencia de aditivos. Durante el sinterizado es común observar contracciones lineales de alrededor del 10-20 % y niveles de densidad de aproximadamente el 95 % [23].

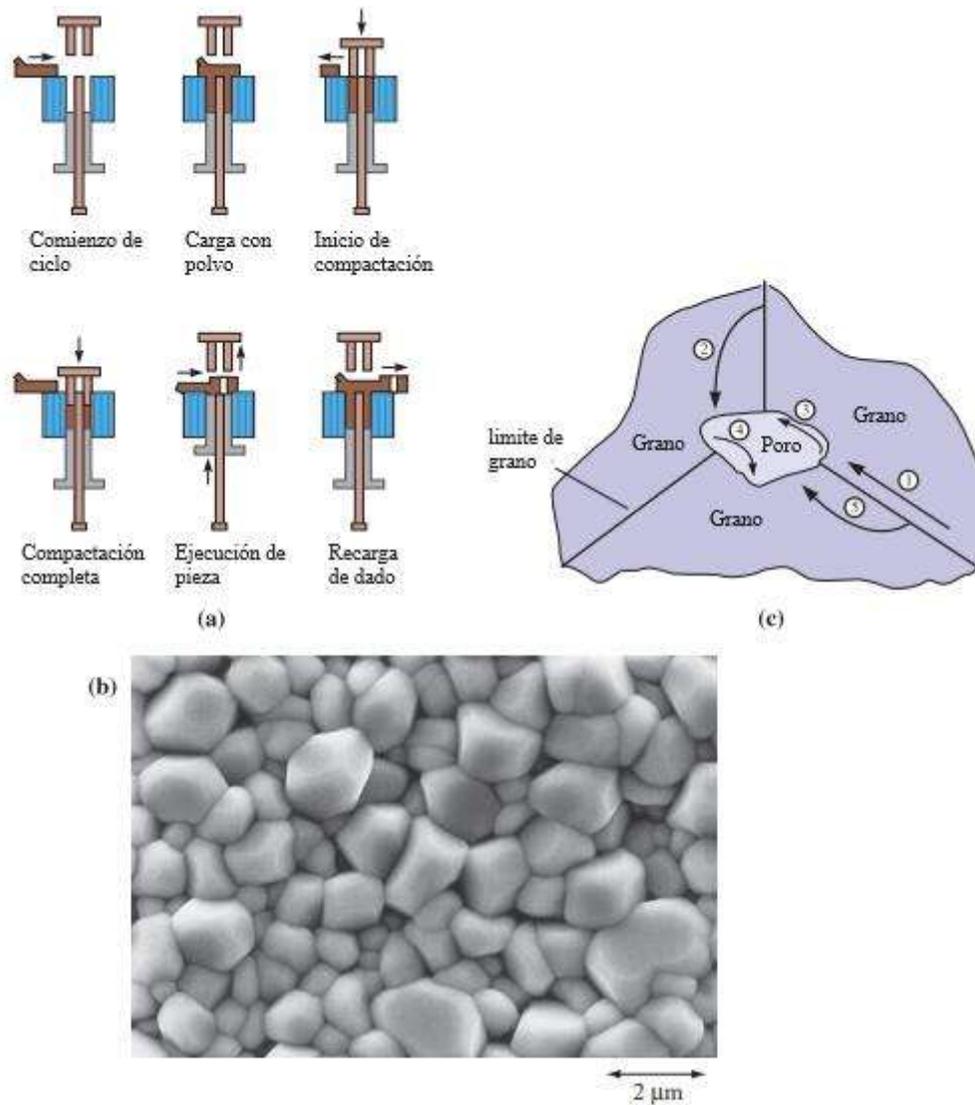


Figura 3. (a) Compactación uniaxial de polvos durante sus diferentes etapas, (b) Microestructura de un material cerámico, tantalita de bario-magnesio preparado mediante compactación y sinterización. (c) Mecanismos de difusión en la sinterización [23], [24].

## 1.2. Recubrimientos de barrera térmica

Los sistemas de recubrimientos de barrera térmica son usados sobre los componentes de superaleaciones y consisten en un *bond coat* metálico que facilita el crecimiento de un óxido crecido térmicamente (OCT), usualmente alúmina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , un *top coat* que consiste en una o más capas cerámicas, Figura 4. Con el fin de compensar las tensiones térmicas asociadas con la diferencia del coeficiente de expansión térmica (CET) entre el cerámico y el metal, el *top coat* posee una microestructura columnar o porosa con un bajo módulo. La durabilidad de un recubrimiento se basa en mantener la integridad de su microestructura en servicio. La microestructura de un RBT se controla mediante la selección de técnica de depósito y sus parámetros. Existen diversas técnicas de depósito, entre las que destacan *electron beam physical vapor deposition* (EBPVD) y técnicas de rociado por plasma (APS) empleando polvos, suspensiones, y demás materia prima precursora [10].

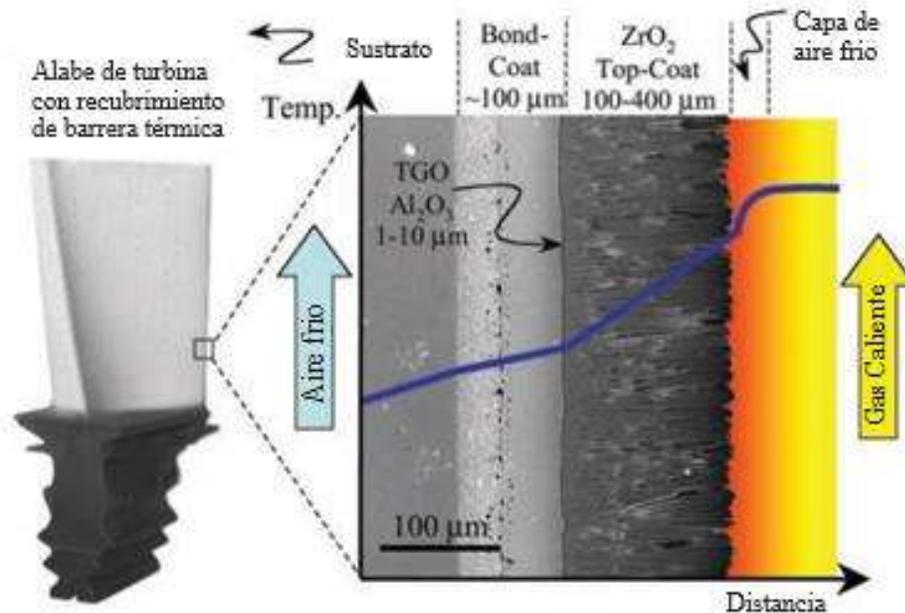


Figura 4. Esquema que muestra la arquitectura general de un recubrimiento de barrera térmica con el fin de proteger los componentes metálicos y cerámicos [26].

Los *Top coat* son típicamente de materiales basados en  $\text{ZrO}_2$ , predominantemente de YSZ,  $t\text{'-ZrO}_2$  que contiene 7-8 mol % de  $\text{YO}_{1.5}$ . El objetivo de los materiales emergentes es incrementar

## Capítulo 1

la estabilidad de fase y disminuir la conductividad térmica ( $\kappa$ ) de los recubrimientos [2]. Existen dopantes, como  $RE^{3+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Ce^{4+}$  y  $Ti^{4+}$ , que estabilizan la fase  $t'$ - $ZrO_2$  [27]–[29]. En tanto que los ZTR exhiben una  $\kappa$  más baja y una mejor estabilidad de fase, pero una más baja tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) que el YSZ. Con el fin de optimizar la estabilidad térmica y la tenacidad. Actualmente, se usan configuraciones usando una capa de YSZ debajo de zirconatos mientras se asegura la compactibilidad con el OCT [30]. El desempeño de los RBT depende tanto de los materiales seleccionados como de la configuración elegida.

Los RBT son tecnologías que permiten mejorar la eficiencia de propulsión y generación de energía de las turbinas. Los RBT presentan un espesor que varía desde los 125  $\mu m$  hasta los 800  $\mu m$ . El YSZ se aplica sobre una gran variedad de componentes metálicos rotantes y estáticos, tanto en la manufactura original como en mantenimiento. El uso de RBT permite que las temperaturas de entrada de las turbinas puedan ser incrementada entre 100-300  $^{\circ}C$  resultando en una mejora de la eficiencia [1], [31].

Los RBT basados en zirconia poseen estructuras porosas con una gran variedad de defectos microestructurales creados mediante novedosos esquemas de procesamiento. La técnica de EBPVD permite la manufactura de estructuras fibrosas tipo plumas las cuales presentan un excelente desempeño para soportar los ciclos térmicos de los sistemas compuestos metal-cerámicos. En contraste, los RBT fabricados mediante APS son materiales por capas producidas mediante el depósito de gotas de material parcialmente fundido. Los RBT fabricados por APS exhiben un mejor desempeño y durabilidad [31].

A medida que se ha avanzado en el campo de los RBT ha surgido la necesidad imperante de no solo mejorar la durabilidad, sino también comprender y predecir su rendimiento. Otro desafío crucial es la fiabilidad en el proceso de fabricación, ya que en muchos casos puede ser un factor contribuyente en las fallas prematuras del sistema [30]. La falla de los RBT es un proceso extremadamente complejo y multifacético que involucra una serie de factores tanto intrínsecos como extrínsecos. Los mecanismos de falla intrínsecos están gobernados por procesos cinéticos que incluyen el crecimiento de óxidos en la interfaz entre *bond coat* y el *top coat*, así como cambios asociados a tensiones térmicas locales y globales [32]. Además, puede ocurrir una pérdida de

conformidad, especialmente en el caso de los RBT aplicados mediante APS, debido a la sinterización de la cerámico poroso durante exposiciones térmicas prolongadas.

Por otro lado, los mecanismos de falla extrínsecos son menos predecibles y abarcan fenómenos como la erosión causada por partículas, daños ocasionados por objetos extraños y ataques químicos derivados de la interacción con sustancias como arenas o CVs [3], [16]. Recientemente, se ha logrado un considerable avance en la comprensión de estos mecanismos, tanto intrínsecos como extrínsecos [30].

### 1.3. Aspectos generales de los zirconatos de tierras raras

Actualmente, el YSZ es el material más empleado como *top coat*. El YSZ presenta excelentes propiedades como material de barrera térmica, tales como: alto punto de fusión (2680) [33], baja conductividad térmica (1.2 W/mK) [26], un alto CET ( $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1000 C) [33]. Sin embargo, la máxima temperatura a la que puede ser empleado se limita a 1200 C para largos periodos de operación. A temperaturas mayores ocurren dos fenómenos. En primer lugar, la fase  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> se descompone a dos fases en equilibrio,  $t$ -ZrO<sub>2</sub> y  $c$ -ZrO<sub>2</sub>. Durante el proceso de enfriamiento la fase de  $t$ -ZrO<sub>2</sub> se transforma en  $m$ -ZrO<sub>2</sub>, la cual presenta una expansión volumétrica del 4 %. En segundo lugar, el YSZ se sinteriza, lo cual cambia la microestructura, las propiedades mecánicas y térmicas. Eventualmente, estos cambios de fases y microestructura producen estrés térmico y acortamiento del periodo de vida útil del RBT. Adicionalmente, se ha reportado extensamente que el YSZ se degrada en contacto con compuestos de aluminosilicatos de calcio-magnesio (CMAS) o CVs fundidas a temperaturas mayores a los 1200 C. En este sentido, la comunidad científica ha llevado a cabo varios enfoques para mejorar el desempeño y alargar la vida útil de los RBT [33].

Entre los materiales alternativos al YSZ destacan los ZTR, los cuales cristalizan en una estructura tipo pirocloro con formula química general A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El elemento A, usualmente, es un elemento de tierra rara (RE) y el elemento B es un metal de transición con estado de oxidación variable [26], [34]. La estructura pirocloro posee un grupo espacial Fd3m puede ser descrita como una estructura fluorita (A,B)O<sub>2-x</sub>, que presenta un grupo espacial Fm3m, cuyos cationes y vacancias de oxígeno están ordenadas. En los pirocloros de tierras raras, el catión de tierra rara presenta una coordinación *8-fold*, como en la estructura de fluorita ideal, mientras que la

coordinación del catión de Zr cae a *6-fold*. El desordenamiento de los cationes y vacancias de oxígeno en esta estructura produce ya sea estructuras pirocloro desordenadas o fluoritas desordenadas. La Figura 5 muestra las estructuras tipo fluorita y pirocloro.

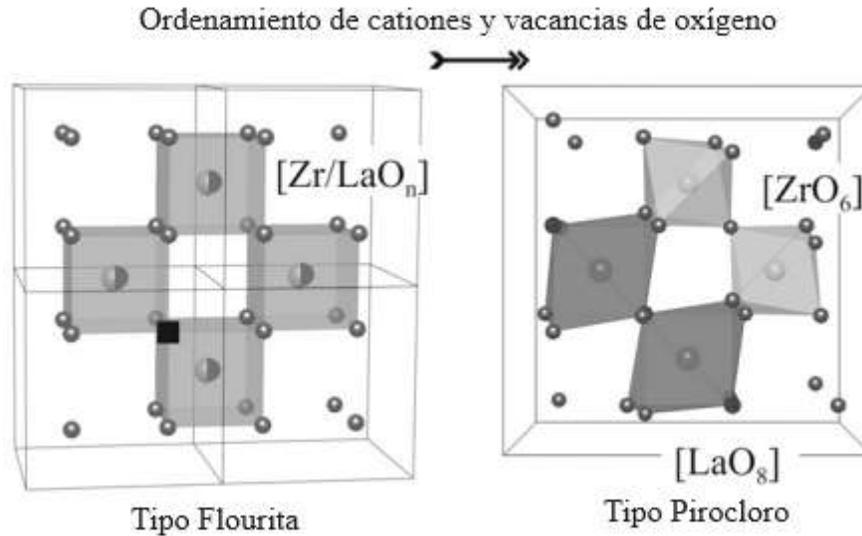


Figura 5. Estructuras tipo fluorita defectuosa y pirocloro para el LZO. Las vacancias de oxígeno causan una disminución local del número de coordinación en la estructura fluorita [35].

Los ZTR, comparados con el YSZ, tienen diversas ventajas. Los ZTR poseen: alta estabilidad de fase; por ejemplo, el LZO no posee cambios de fase desde la temperatura ambiente hasta su punto de fusión, Figura 6; alta resistencia a la sinterización; baja conductividad térmica; baja difusividad del ion de oxígeno, lo cual protege al sustrato y al *bond coat* de la oxidación [33].

Adicionalmente, los ZTR poseen una alta resistencia a la infiltración de partículas silíceas fundidas, CMAS y CVs, a temperaturas de operación de las turbinas ( $>1200$  C). Entre los ZTR destacan el LZO y el GZO, debido a su alta resistencia a la degradación termoquímica por partículas silíceas [13], [14], [36]. Durante la infiltración las partículas silíceas disuelven los ZTR, causando la difusión de sus constituyentes desde el frente de reacción y forme regiones localmente saturadas que inducen la cristalización de productos de reacción en el líquido fundido. En los ZTR, el mecanismo por el cual cesa la infiltración está estrechamente relacionado con la reprecipitación de Aps de tierras raras, las cuales poseen una morfología favorable que puede

parcialmente sellar los canales de infiltración y limitar el espesor de la región de infiltración [3], [9], [12], [15], [16].

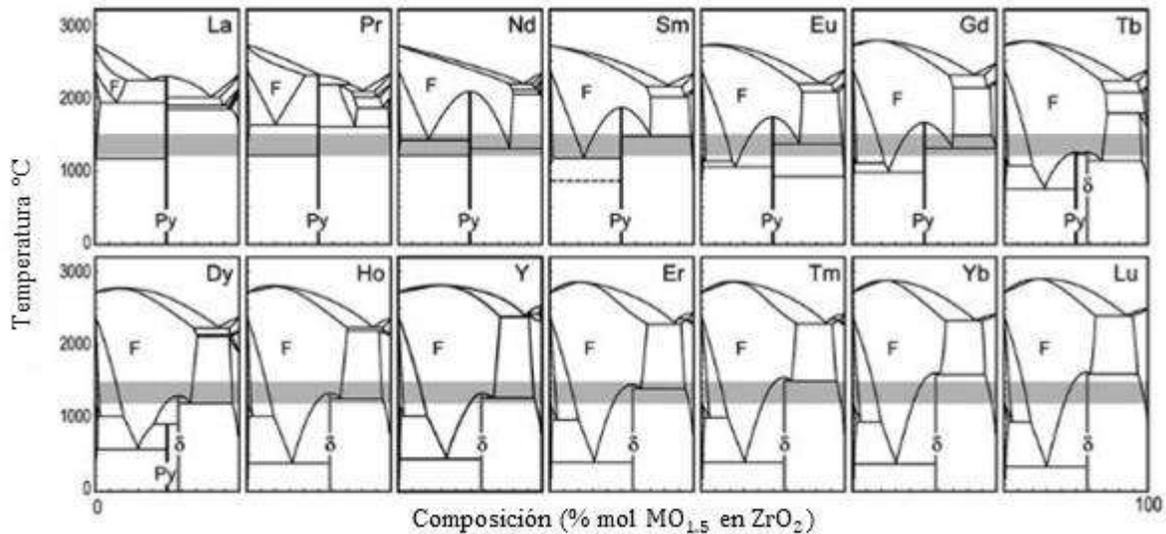


Figura 6. Diagramas de fase calculados para sistemas binarios de  $ZrO_2$  y  $REO_{1.5}$ . se insertó el diagrama binario de la fase YSZ como comparación. Note los cambios sistemáticos conforme disminuye el tamaño del catión de RE, desde La hasta Lu, incluyendo la expansión del campo de la fase fluorita. La zona gris horizontal detalla el rango de temperaturas de operación de las turbinas [2].

#### 1.4. Mecanismos de degradación termoquímica de recubrimientos de barrera térmica por depósitos fundidos

La degradación de los RBT por depósitos fundidos resulta de la combinación de impurezas introducidas por la entrada de aire o combustible y ha sido una preocupación desde la introducción de estos materiales, RBT, en las turbinas. La corrosión por sales fundidas, especialmente mezclas alcalinas de vanadatos y sulfatos, fue de mucho interés debido a su potencial para desestabilizar la fase YSZ [37]–[39], comúnmente usada como *top coat* y por la posible infiltración hasta el OCT debido a que su punto de fusión está por debajo de la temperatura de la interfaz OCT/RBT [40]. La infiltración de estas sales fundidas podría posteriormente solidificarse dentro del RBT durante el enfriamiento y ocasionar cambios en sus propiedades, tales como: módulo de elasticidad, dureza, coeficiente de expansión térmico, conductividad térmica, densidad, tenacidad a la fractura etc. No obstante, las soluciones adaptadas recientemente han resultado prometedoras, como lo reportan Pitek *et al* [29], [41]. Se ha reportado que añadir una capa de  $ZrO_2 - YO_{1.5} - TaO_{2.5}$

## Capítulo 1

(YTZ) puede mejorar notablemente la estabilidad de fase y resistencia a la corrosión mediante fundido de sulfatos y vanadatos. Además, de presentar una alta tenacidad a la fractura.

Actualmente, los RBT están permitiendo el diseño de turbinas de gas avanzadas, con componentes cerámicos, capaces de operar a temperaturas superiores a 1200 °C. Mientras que la baja temperatura de fusión de las sales puede ser un problema para algunas aplicaciones de los RBT, no constituyen una barrera fundamental para incrementar el desempeño de las turbinas, debido a que la elevación proyectada de las temperaturas de gas estaría por encima del punto de evaporación de la mayoría de las sales de vanadato-sulfato. En contraste, la amenaza severa de los depósitos de silicatos en altas temperaturas de operación supone un importante desafío [42]–[44]. El problema surge debido a la ingestión de residuos silíceos (arena y CVs) que se adhieren a las superficies calientes de los componentes metálicos y a temperaturas máximas de los ciclos de los motores (despegue o aterrizaje) se transforman en un fundido vítreo basado en CMAS. La fase vítrea fundida moja toda la superficie de los materiales de recubrimiento y penetra a través de la estructura porosa, originalmente diseñada para acomodar las incompatibilidades de tensión con el sustrato metálico, y disuelve químicamente el material de recubrimiento, seguido de la reprecipitación de óxidos modificados [12].

En general, los RBT pueden tener dos tipos de daños, intrínsecos y extrínsecos. Los daños intrínsecos son daños propios del sistema de RBT. En tanto que los daños extrínsecos, el foco de este trabajo, se producen cuando agentes externos como partículas silíceas interactúan con el RBT. A su vez, los daños extrínsecos se pueden subdividir en daño termomecánica y daño termoquímico, Figura 7 [4].

## Capítulo 1

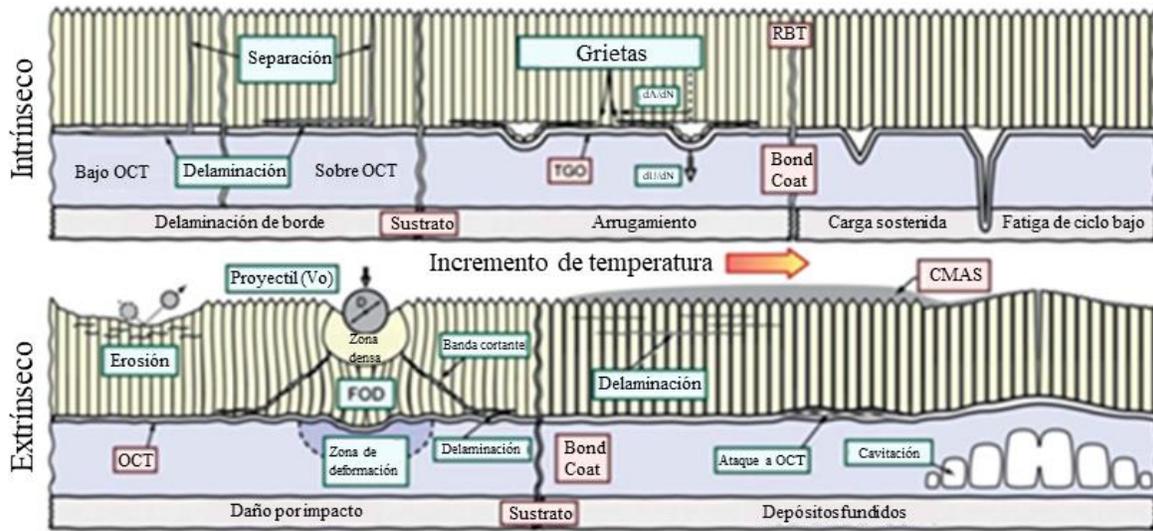


Figura 7. Esquema general de daños intrínsecos y extrínsecos de los RBT. Se muestra, abajo a la derecha, la degradación termoquímica ocasionada por depósitos fundido de CMAS [4].

Se ha realizado esfuerzos considerables en el entendimiento de las interacciones termoquímicas entre las partículas síliceas fundidas y los RBT [45]–[47]. A pesar de que el YSZ, a largo plazo, no satisface los requerimientos como material de barrera térmica debido a sus limitaciones inherentes. No obstante, comprender mecanismo de degradación termoquímica por CMAS que sufre el YSZ es importante para el desarrollo de materiales alternativos [10].

Otro aspecto relevante es la variación en la composición química de los depósitos de CMAS son significativamente diferentes en comparación con las fuentes comunes de minerales síliceas, tales como: CVs, arenas, contaminantes, etc. Figura 8 [4].

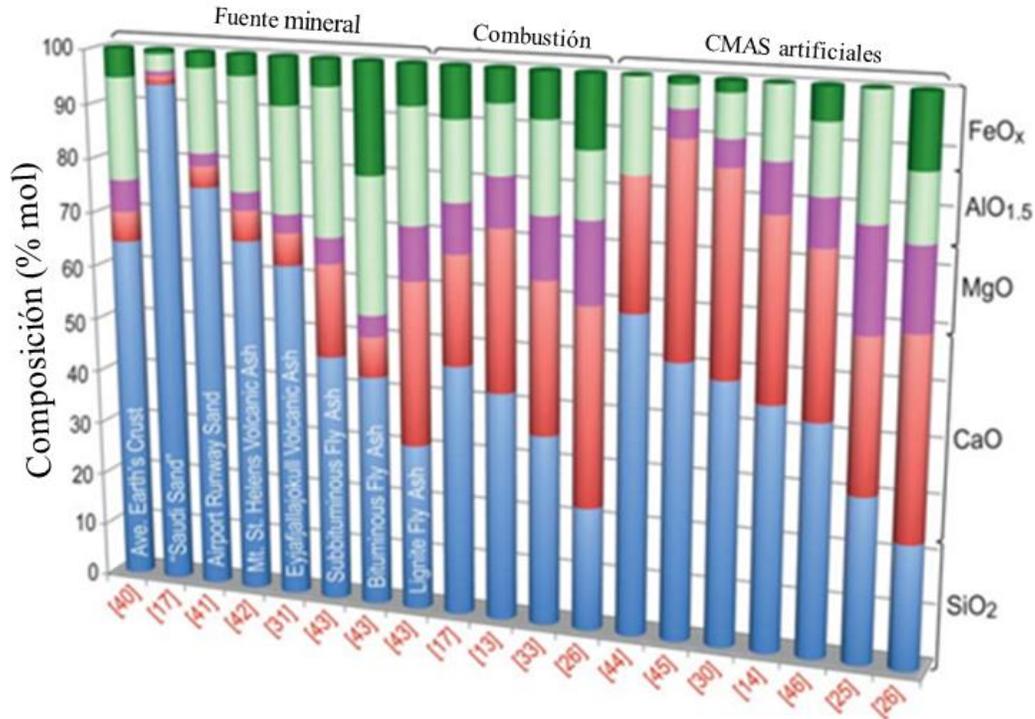


Figura 8. Composición química de depósitos fundidos de diferentes fuentes. Se observa en la quinta posición, de izquierda a derecha, la CV de Eyjafjallajökull [4].

En el YSZ infiltrado, esta variación de la composición química de las partículas silíceas desempeña un rol importante en el tipo de fases reprecipitadas como productos de reacción, entre las que se destacan  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ , G, etc. [2], [5], [10].

La composición química elemental y el tipo de elementos influyen de forma drástica la temperatura de fusión y, consecuentemente, la fracción de líquido fundido a una temperatura dada y con potencial de infiltrar la estructura porosa de los RBT. Se ha reportado que elementos como el Fe y el Mg aumentan considerablemente la fracción líquido. La Figura 9 muestra detalladamente la influencia de la temperatura de operación y la composición química en el comportamiento de partículas silíceas fundidas [10].

En general se destacan tres tipos de depósitos fundidos que representan un daño potencial en ambientes de operación de las turbinas. En primer lugar, residuos de arena, provenientes de los desiertos, los cuales están compuestos básicamente de SiO<sub>2</sub> y CaO, junto con trazas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, FeO<sub>x</sub>, NiO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O [44], [48]. En segundo lugar, CVs, las cuales son ricas en SiO<sub>2</sub>, pero

## Capítulo 1

generalmente contienen menos CaO y más  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6], [49] que los residuos de arena. En tercer lugar, cenizas volantes que se originan de combustible fósil o biomasa [10], [47].

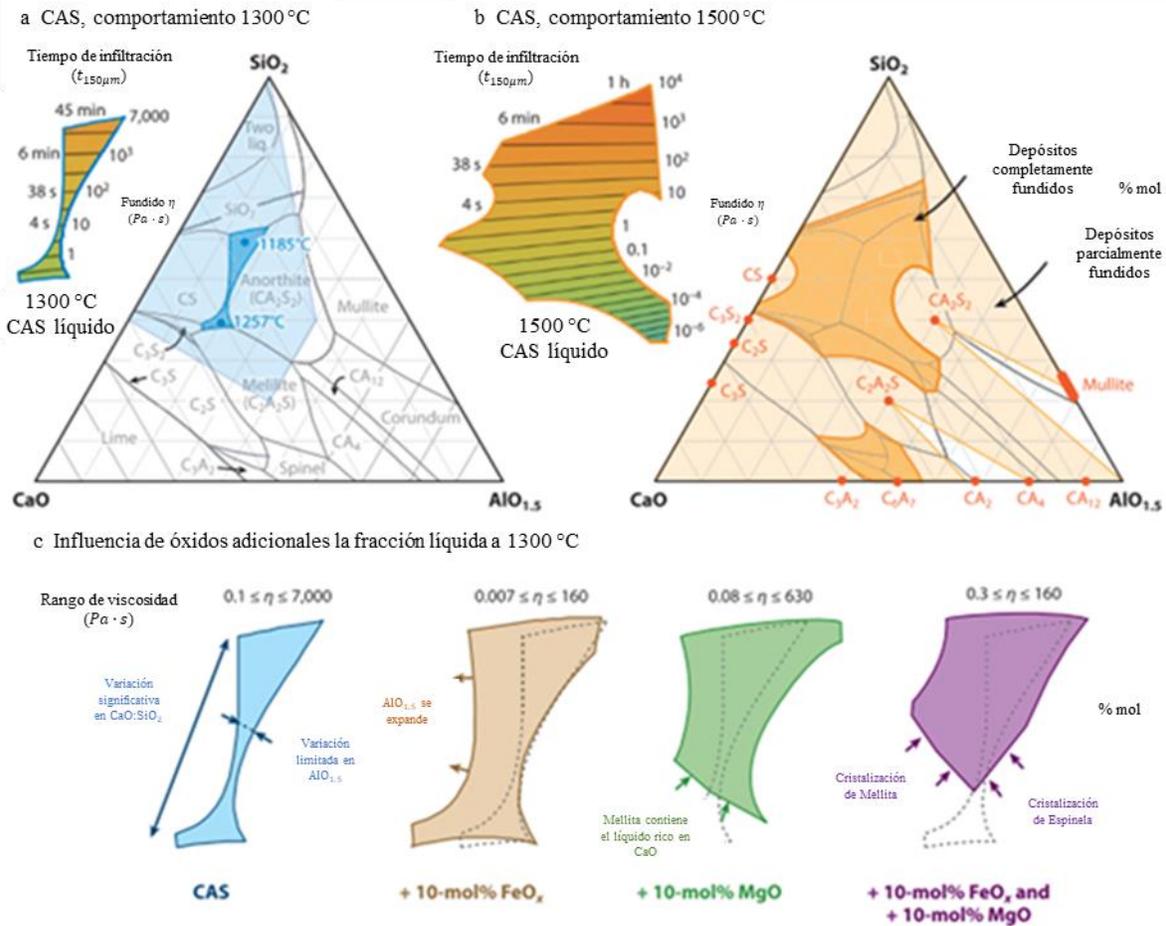


Figura 9. (a, b) Diagrama ternario; a 1300 °C y 1500 °C, respectivamente, de los principales óxidos presentes en depósitos fundidos. Se observa en color azul y naranja oscuros la fracción líquida a las temperaturas dadas. En azul y naranja claro la fracción semi fundida. Las fracciones líquidas poseen líneas que indican la viscosidad del fundido y el tiempo que tardaría para infiltrar una profundidad de 150  $\mu\text{m}$ . (c) muestra la fracción líquida de (a) y el efecto de agregar un 10 % mol de  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{FeO}_x$  con  $\text{MgO}$  [10].

### 1.5. Reacción de recubrimientos de barrera térmica con depósitos de silicatos fundidos

Inicialmente, el líquido fundido de CV disuelve el RBT y se llevan a cabo reacciones de difusión y reprecipitación. Idealmente, la precipitación de fases cristalinas en el interior del fundido consume la fracción de fase líquida e impide la infiltración. Existen tres procesos de cristalización:

## Capítulo 1

intrínseca, reprecipitación y reactiva, Figura 10 [50]. Una de las estrategias para mitigar la degradación del RBT es promover la cristalización reactiva y optimizar la relación entre el volumen de fases recristalizadas y el volumen de RBT disuelto,  $V_{\text{cris}}/V_{\text{dis}} \gg 1$ .

En la cristalización intrínseca solamente se lleva a cabo entre los constituyentes de las partículas silíceas, arena, CMAS o CVs. Normalmente, el fundido vitro presenta una fase amorfa cuando se ha fundido y enfriado. Sin embargo, cuando el fundido vítreo interactúa con otros constituyentes provenientes del material de barrera térmica disuelto se producen regiones locales saturadas con constituyentes del fundido, como consecuencia de la formación de fases de cristalización reactiva. Estas regiones locales saturadas dan lugar a la aparición de fases de cristalización intrínseca [51]. La evidencia sugiere que la cinética de cristalización intrínseca, fundidos con baja viscosidad (poca cantidad de Si) que infiltran un gradiente térmico de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$  a una velocidad de entre  $10\text{-}100\ \mu\text{m}/\text{min}$ , es muy lenta para frenar la infiltración. En su lugar, el fluido fluiría más lento conforme la viscosidad del fundido que se enfría se incrementa, a una profundidad determinada estaría lo suficientemente enfriado para cristalizar, a una temperatura sostenida durante un largo periodo de tiempo. Este caso, está en concordancia con las observaciones de RBT penetrados por CMAS, en donde el CMAS cerca del frente de reacción o región de reprecipitación es cristalino en tanto que el CMAS cerca de la superficie no es cristalino (vidrio) [52]. Opuestamente, en un fundido que tuviera una composición que se sabe presenta una rápida cinética de cristalización, no cristalizara a cortos periodos de exposición en altas temperaturas [53]. Por consecuencia, se infiere que la cristalización intrínseca por sí sola no limita la infiltración de depósitos con composiciones probables.

En la cristalización de tipo reprecipitación, se puede mencionar el caso particular de las reacciones entre los RBT basados en  $\text{ZrO}_2$  y los depósitos de silicatos fundidos. En este sentido, se explicará la interacción del YSZ, material de barrera térmica más empleado actualmente, con  $\text{C}_{33}\text{M}_9\text{A}_{13}\text{S}_{45}$ , con contenidos moderados de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ . Cuando el CMAS interactúa con el YSZ lo disuelve y reprecipita una  $t\text{-ZrO}_2$  con una composición menor de  $\text{YO}_{1.5}$  [54], [55]. Debido al bajo contenido de  $\text{YO}_{1.5}$  en la  $t\text{-ZrO}_2$ , esta última se transforma en  $m\text{-ZrO}_2$  durante el enfriamiento [54][56]. El  $\text{YO}_{1.5}$  y la  $t\text{-ZrO}_2$  disueltos en fundido retardan la cristalización intrínseca, puesto que incrementan el tamaño del campo de fracción líquida y producen un  $V_{\text{cris}}/V_{\text{dis}} < 1$ . Los depósitos

## Capítulo 1

con mayor cantidad de CaO pueden reaccionar con el YSZ para formar  $\text{CaZrO}_3$  [47], mientras que con depósitos con altos contenidos de  $\text{SiO}_2$ , como  $\text{C}_{24}\text{A}_{17}\text{S}_{59}$ , se produce  $\text{ZrSiO}_4$  o  $\text{Ca}_2(\text{ZrY})\text{Si}_4\text{O}_{12}$  [57]. A pesar de que estas fases incrementan  $V_{\text{cris}}/V_{\text{dis}}$ , los productos de reacción no bloquean efectivamente la infiltración, debido a una cinética lenta de cristalización e ineficiente morfología [6], [53].

Tipo	Nombre	Formula nominal
Cristalización intrínseca	Anortita	$\text{CaAl}_2$
	Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_2$
	Cristobalita	$\text{SiO}_2$
	Wollastonita	$\text{CaSiO}_3$
	Mellita	$\text{Ca}_2(\text{Al, Mg})(\text{Al, Si})\text{SiO}_7$
	Espinela	$\text{MgAl}_2\text{O}_7$
Reprecipitación	Fluorita	$(\text{Zr, RE})\text{O}_2$
	Tetragonal	$(\text{Zr, RE})\text{O}_2$
	Celsian	$(\text{Br, Sr, Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Cristalización reactiva	Zircón	$\text{ZrSiO}_4$
	CaZr Ciclo-silicato	$\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_8$
	Zirconato de calcio	$\text{CaZrO}_3$
	Apatita	$(\text{Ca, RE})_4(\text{Ca, RE})_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
	Garnet	$(\text{Ca, RE, Zr})_3(\text{Zr, Ti, Mg, Al, Fe})_2(\text{Si, Al, Fe})_3\text{O}_{12}$
	Cuspidina	$(\text{RE, Ca, Hf, Mg})_4(\text{Si, Al})_2\text{O}_{9,x}$
	CaRE Ciclo-silicato	$\text{Ca}_3\text{RE}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	Silicocarnotita	$\text{Ca}_3\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Figura 10. Productos de reacción reportados en las interacciones entre RBT basados en ZTR con partículas silíceas fundidas [10].

Los ZTR y hafnatos presentan cristalización reactiva, puesto que poseen una mayor concentración de  $\text{REO}_{1.5}$ . Por ende; cuando estos se exponen a silicatos fundidos, se comportan de forma diferente que el YSZ. Inicialmente, este comportamiento se reportó en RBT de GZO rociados mediante EBPVD, los cuales se disuelven y reprecipitan en  $c\text{-ZrO}_2$ , la cual contiene menor cantidad de  $\text{GdO}_{1.5}$  que el RBT, mientras que el exceso de reacciona con el CaO y  $\text{SiO}_2$  para formar silicatos de Ap [12]. Estos cristales de  $c\text{-ZrO}_2$  y Ap cristalizan en decimas de segundos al contacto con el fundido [4]. Debido a la rápida cinética de cristalización, morfología favorable, y un alto valor de  $V_{\text{cris}}/V_{\text{dis}}$ , estos productos de reacción pueden parcial o completamente sellar los canales de infiltración y limitar el espesor de la región de infiltración de los RBT, tanto de EBPVD como de APS. Esta capa se compone de apatitas y fluoritas [12]. Una vez se detiene la infiltración el fundido restante sobre la superficie del RBT reacciona con partes aun sin disolver del RBT

## Capítulo 1

inmersos en la fase líquida, formando una mezcla de  $c\text{-ZrO}_2$  y Ap [12], [58]. Esta capa es usualmente densa y muy empaquetada. No obstante, el mecanismo de reacción de los ZTR o hafnatos de tierras raras, los cuales presentan una fórmula química general de  $\text{RE}_x\text{M}_y\text{O}_{3/2x+2y}$ , con los silicatos fundidos es complejo y la cantidad, distribución, tipo y morfología de las fases reprecipitadas en la región de reacción depende considerablemente tanto de la composición de depósito como del  $\text{RE}^{3+}$  y el catión  $\text{M}^{4+}$  (huésped del  $\text{RE}^{3+}$ ) [10].

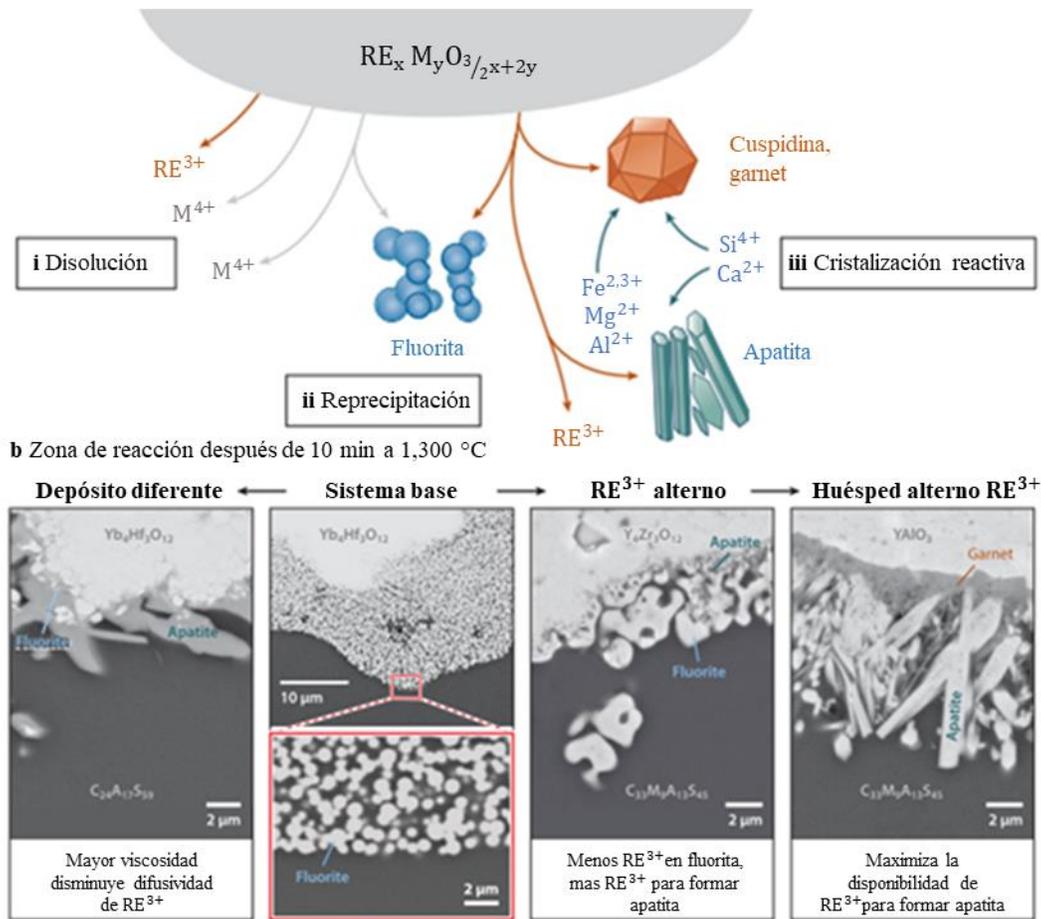


Figura 11. Esquema general del mecanismo de reacción de  $\text{RE}_x\text{M}_y\text{O}_{3/2x+2y}$  con silicatos fundidos. Se observan los procesos de disolución, difusión y reprecipitación de diferentes tipos de fases de cristalización reactiva. La parte inferior ilustra los cambios de la región de reacción, teniendo como base una interacción entre un RBT y una composición particular de CMAS, al variar la composición del depósito, RE y el M [10].

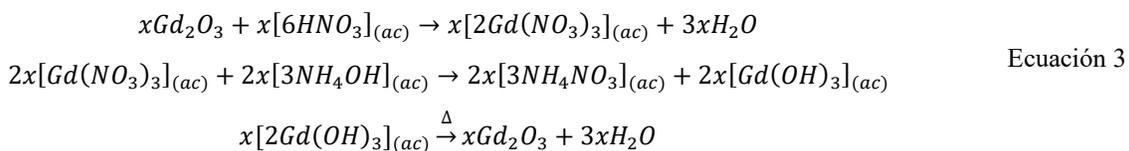
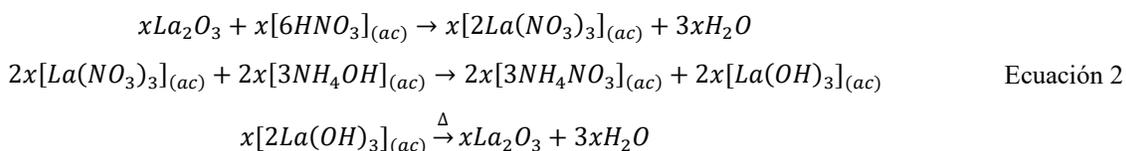
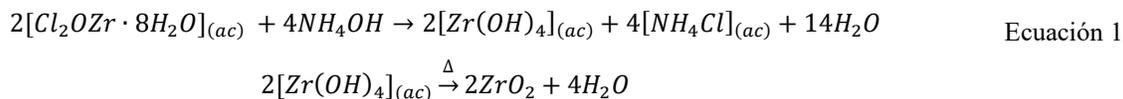
# **CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 2. Procedimiento experimental

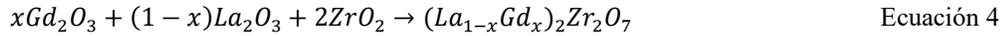
En este capítulo se describe detalladamente el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de los cerámicos de LGZO y el proceso de infiltración. Posteriormente, se describe el proceso de fabricación de los RBT de GZO. Adicionalmente, se menciona las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los materiales fabricados y evaluación de la resistencia a la infiltración de CVs e identificación de los productos de reacción.

### 2.1. Síntesis de polvos precursores, fabricación y caracterización de cerámicos densos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Los cerámicos de LGZO con fase pirocloro,  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  con  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ . Las Ecuación 1-Ecuación 4 muestran la fabricación de cerámicos polvos precursores de LGZO vía coprecipitación inversa a partir de óxidos de tierras raras, óxido de lantano ( $La_2O_3$ , Alfa Aesar, 99.9%) y gadolinio ( $Gd_2O_3$ , Alfa Aesar, 99%), y calcinación. Los óxidos se disolvieron cuidadosamente en soluciones acuosas de ácido nítrico ( $HNO_3$ , Meyer, 70.0%) y oxiclorigo de zirconio octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , Alfa Aesar, 99%). Posteriormente, se obtuvieron cinco soluciones madre de 300 mL con la estequiometría de cada sistema. Cada solución se goteo, mediante una bomba peristáltica, sobre 21 mL de hidróxido de amonio ( $NH_3$ , Sigma Aldrich, 30% en agua), en agitación y pH constante de 11. Los precipitados obtenidos, en gel, se filtraron, usando un papel filtro con un tamaño de poro de  $0.45 \mu m$ , y lavaron en agua desionizada. A continuación, se secaron en un horno a  $110 \text{ }^\circ C$  durante 24 h para obtener polvos precursores de los sistemas de LGZO.



## Capítulo 2



Con el fin de obtener sistemas LGZO con fase pirocloro, los polvos precursores se calcinaron a 1300 °C durante 10 h, en un horno de caja (Thermo Scientific f46110DCM-33). Consecutivamente, se sometieron a molienda en seco (8000D mill, SpexSamplePrep) para obtener polvos finos con un tamaño de partícula entre 0.2 a 1 µm (ver Figura 13).

Por otro lado, para la fabricación de los cerámicos de LGZO se pesó 0.3 g de los polvos respectivos de cada sistema y se compactaron isostáticamente, 220 MPa, en frío usando una máquina de prensado isostático (MTI Corporation, YLJ-CIP-20B). Seguidamente, los cuerpos en verde fueron sinterizados a 1450 °C por 10 h para obtener cerámicos con alta densidad relativa, mayor al 94%. La Figura 12 ilustra el proceso de fabricación de cerámicos densos de LGZO, previamente descrito, a partir de óxidos precursores de tierras raras mediante coprecipitación, calcinación, molienda, prensado y sinterizado con el fin de obtener cerámicos con fase pirocloro.

Posteriormente, se realizó la caracterización de los cerámicos de LGZO mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, MEB/EDS (JEOL, JSM-7610F), espectroscopia Raman (WiTec, Alpha 300RA Raman Microscope), usando una fuente de excitación láser de 355 nm, un tiempo de integración de 60 s y 1 acumulación. Se usó también difracción de rayos X de (DRX, Rigaku, SmartLab) en un rango 2θ de 20° a 70°, con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 0.5 s. Con el fin de caracterizar la microestructura de las muestras sinterizadas, se usó microscopía de fuerza atómica (MFA, Bruker TI-950 Triboindenter), usando un tamaño de escaneo de 2 µm, velocidad de escaneo de 1 Hz y velocidad de la punta de 4 µm/s. Adicionalmente, se midió la dureza Vickers y la tenacidad a la fractura, mediante el método de Anstis [59], de los cerámicos sinterizados a 1450 °C, mediante un microdurómetro (Vickers KAIRDA THV-1D), usando cargas de 0.3, 0.7 y 1 Kg·F. Finalmente, se midieron, a temperatura ambiente (25 °C), propiedades térmicas tales como: la difusividad térmica, capacidad calorífica y conductividad térmica de los cerámicos de LGZO sinterizados a 1450 °C usando un equipo de *Laser-Flash* (Linseis, LFA 1000).

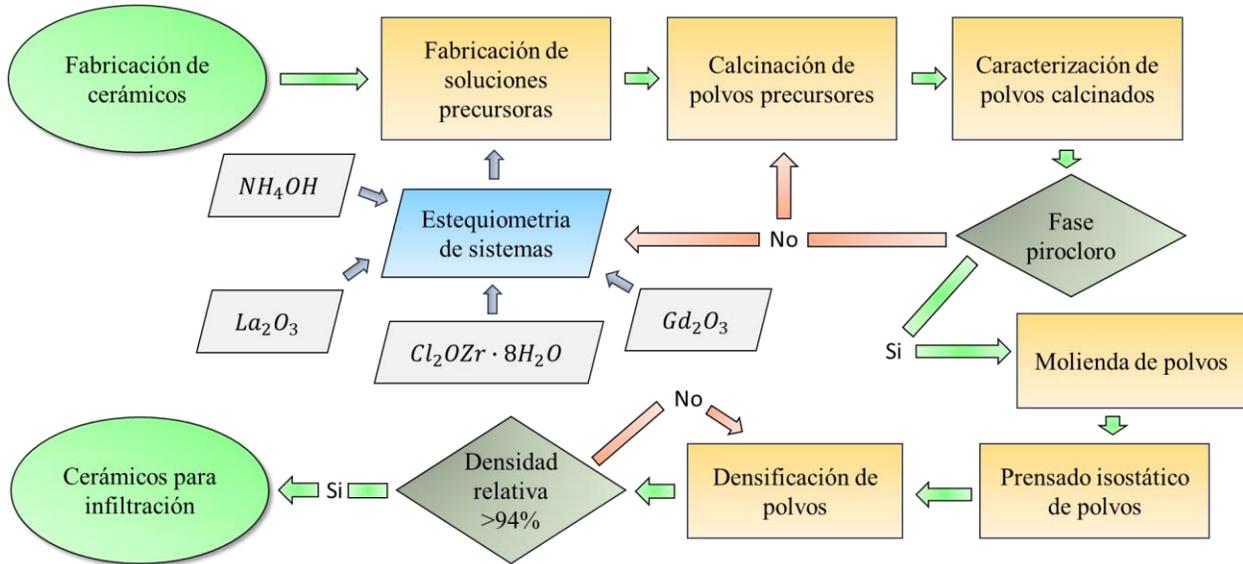


Figura 12. Diagrama de flujo general de la fabricación de cerámicos de LGZO.

## 2.2. Obtención y caracterización de cenizas volcánicas

Para llevar a cabo los experimentos de infiltración en altas temperaturas sobre los cerámicos de LGZO y recubrimientos de GZO, se usaron cenizas volcánicas de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull; suministradas por el departamento de geociencias de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto de investigación en materiales del Centro Aeroespacial alemán. Se realizó la caracterización de las CVs mediante difracción de rayos (DRX) y se usó un difractómetro (Rigaku, SmartLab) con  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ . Se usó la geometría de Bragg Bentano, midiendo con  $2\theta$  de 20 a 70°, paso de 0.02° y un tiempo de integración de 0.5 s. Posteriormente, se realizó la identificación y cuantificación de las fases presentes en las cenizas en sus estados naturales. Los datos de composición de las CVs fueron tomados de trabajos previos [5], en los cuales se reportaron medidas, de composición química, realizadas por un espectrómetro de masas (ICP-OES, Ultima-2, Horiba) del mismo lote de CVs usadas en este trabajo.

## 2.3. Infiltración de cenizas volcánicas en cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La infiltración de los cerámicos sinterizados de LGZO en altas temperaturas, 1250 °C por 10 h, se llevó a cabo depositando una concentración de 20 mg/cm<sup>2</sup> de CVs, acorde al método usado por M.

Rivera-Gil *et al* [5]. Posteriormente, la sección transversal de los cerámicos infiltrados se encapsulo y preparó bajo estándares metalográficos (corte, desbaste y pulido).

A continuación, se realizó la caracterización de la sección transversal de los cerámicos infiltrados mediante MEB/EDS, espectroscopia Raman, usando una fuente de excitación láser de 355 nm, un tiempo de integración de 60 s y 1 acumulación. Por otro lado, para identificar y cuantificar las fases reprecipitadas de la región de reacción de las muestras infiltradas; se realizó, desbastando aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  antes de cada medición, difracción de rayos X de incidencia rasante (DRXIR, Rigaku, SmartLab) en un rango  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , con un ángulo omega constante de  $3^\circ$ , paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de integración de 0.5 s.

Adicionalmente, la sección transversal de una muestra de LZO infiltrada con CV del Popocatepetl se caracterizó mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD, por sus siglas en inglés) y MFA. Con el fin de identificar la distribución de las fases, morfologías, etc. Se realizo también nanoindentación de las fases observadas en la región de infiltración para estudiar sus propiedades mecánicas, módulo de elasticidad y dureza. Las medidas de dureza fueron tomadas con una punta Berkovich, usando una función de carga constante máxima de 1000  $\mu\text{N}$ , con 10 segundos de carga y descarga, respectivamente.

### **2.4. Fabricación e infiltración de recubrimientos de barrera térmica**

Para la fabricación de los recubrimientos de barrera térmica se partió de polvos (aglomerados) comerciales de GZO (Höganäs, con tamaño de partícula promedio de 99  $\mu\text{m}$ ), los cuales se rociaron sobre sustratos de alúmina, usando una pistola de plasma METCO 9MB, para obtener RBT en *free-standing*. Los polvos fueron rociados mediante las siguientes condiciones: corriente de 520 A, voltaje de 75 V, distancia de rociado de 75 mm, dos velocidades de depósito de: 0.75 m/s y 1 m/s, velocidad de alimentación de 30 g/min, flujo de gas de arrastre primario de hidrogeno de 80 SCPH (por sus siglas en inglés de *standard cubical feet per hour*) y flujo de gas de arrastre secundario de argón de 15 SCFH. A continuación, se observó mediante MEB y MFA la microestructura de los RBT fabricados.

Los experimentos de infiltración de los RBT se llevaron a cabo usando una concentración de 20 mg/cm<sup>2</sup> de CVs de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull; las cuales fueron depositadas sobre la superficie de los RBT y sometidos a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min en un horno de caja.

### **2.5. Caracterización de recubrimientos de barrera térmica infiltrados**

Para evaluar la degradación termoquímica de los recubrimientos de barrera térmica infiltrados, se encapsulo las muestras y se prepararon bajo estándares metalográficos (corte, desbaste y pulido); con el fin de observar la zona transversal, región de reacción, de las interacciones entre CVs y RBT. Posteriormente, se realizó la caracterización mediante MEB/EDS, mapeos de EDS, espectroscopia Raman para identificar las fases reprecipitadas, su distribución y evaluar el nivel de degradación termoquímica del RBT.

# **CAPÍTULO 3: RESULTADOS**

## 3. Resultados

En este capítulo se muestran, describen y discuten detalladamente los resultados obtenidos del estudio de los polvos sintetizados mediante coprecipitación inversa y cerámicos sinterizados de LGZO; cenizas volcánicas (Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull), productos de reacción obtenidos de la infiltración, de las cenizas volcánicas, en altas temperaturas, 1250 °C. La caracterización se realizó mediante el uso de diversas técnicas, previamente descritas en el capítulo anterior.

### 3.1. Caracterización de los polvos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

La distribución del tamaño de partícula de los polvos de LGZO molidos y calcinados a 1300 °C, Figura 13(a), revela que los polvos de LGZO presentan un tamaño de partícula promedio de, aproximadamente, 0.68  $\mu\text{m}$  y una distribución entre 0.25  $\mu\text{m}$  y 1.4  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, la Figura 13(b) muestra, para una muestra en polvo de LZO, el patrón de DRX en función de la temperatura de calcinación, la cual varía desde 800 °C hasta 1300 °C. Se puede apreciar a bajas temperaturas de calcinación, menores a 1000 °C, la presencia de fases tales como: oxiclورو de lantano ( $\alpha$ ) (ISCD 75266) [60] y fluorita defectuosa ( $\beta$ ) (ISCD 75064) [61]. Sin embargo, cuando la temperatura de calcinación incrementa de 1100° C a 1300 °C se puede observar la aparición de fase pirocloro (ISCD 153222) [14], la cual incrementa gradualmente con la temperatura de calcinación. Por lo tanto, la temperatura de calcinación adecuada para la obtención de la fase pirocloro en los sistemas de LGZO es de alrededor de 1300 °C. Figura 13(c) muestra la morfología y tamaño de las partículas de LZO molidos y calcinados, se pueden observar partículas con tamaños en concordancia con las curvas de distribución de tamaño de partícula mostradas en la Figura 13(a).

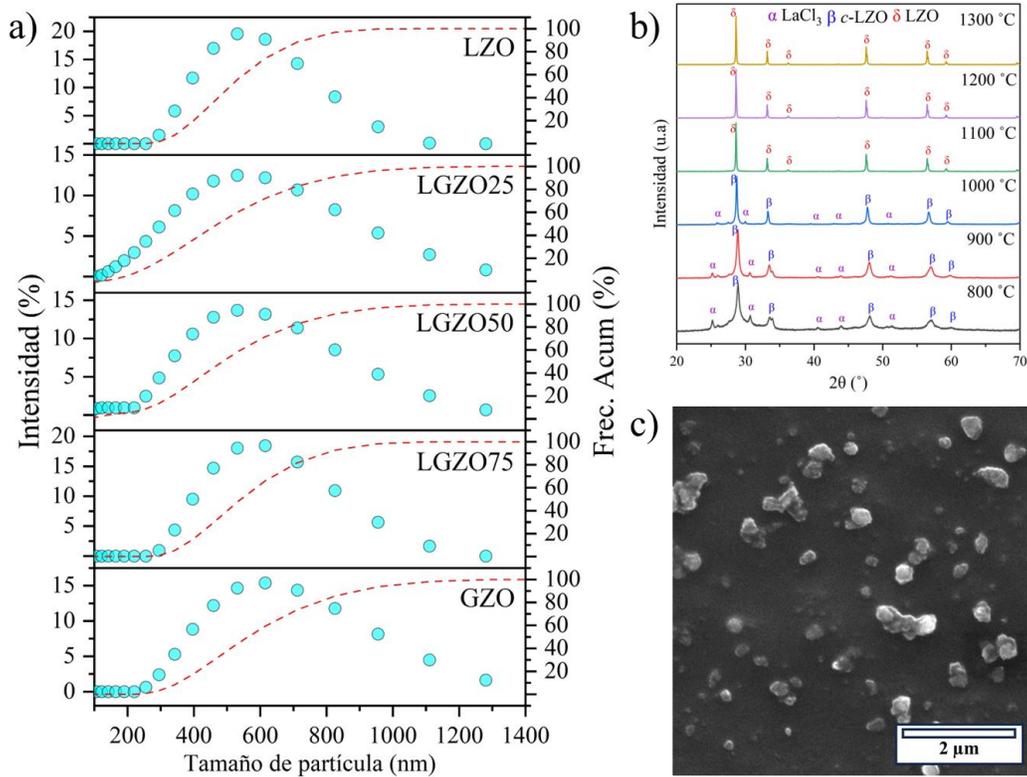


Figura 13. (a) distribución de tamaño de partícula de los polvos calcinados de LGZO, (b) influencia de la formación de fase pirocloro en LZO, (c) imagen de MEB de polvos molidos y calcinados de LZO.

### 3.2. Caracterización de los cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La microestructura de los cerámicos de LGZO, sinterizados a 1450 °C, se muestra en la Figura 14. Específicamente, la Figura 14(a) muestra las imágenes de MEB, en donde se muestra la densidad relativa ( $\rho$ ) de los cerámicos de LGZO. En general, los cerámicos presentaron una densidad relativa similar, alrededor del 94 %. Por lo cual, son materiales adecuados para realizar el estudio de la infiltración de cenizas volcánicas. Las imágenes obtenidas mediante MFA de los cerámicos, Figura 14(b), revela, en mayor detalle, los granos submicrométricos de los cerámicos, los cuales muestran un tamaño de grano promedio ( $\phi$ ) de alrededor de 0.23  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, la distribución del tamaño de grano de los cerámicos sinterizados de LGZO, Figura 14(c), muestra que los granos tienen tamaños de entre 0.1 a 0.4  $\mu\text{m}$ .

### Capítulo 3

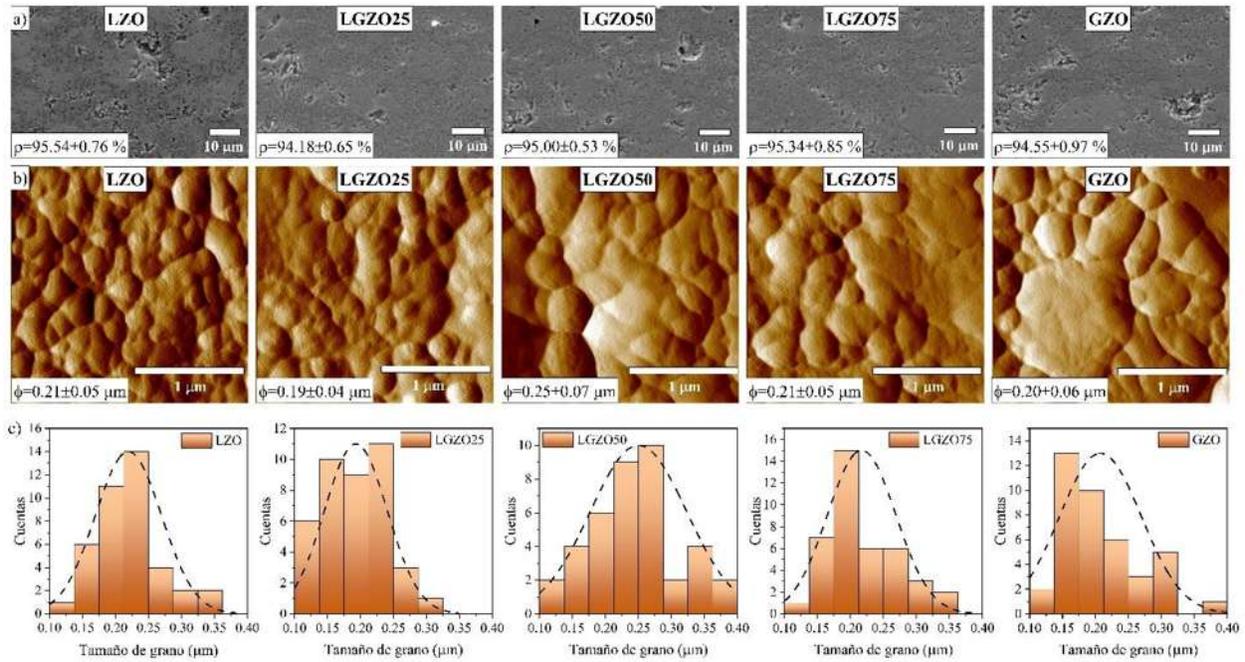


Figura 14. Microestructura de los cerámicos de LGZO sinterizados a 1450 °C. (a) Imágenes de MEB mostrando la densidad relativa de los cerámicos, (b) imágenes de MFA mostrando los granos de los cerámicos y sus tamaños de grano promedio, y (c) distribución del tamaño de grano de los cerámicos [36].

La Figura 15 muestra los espectros de rayos X de energía dispersiva, medidos en las muestras cerámicas de LGZO e indican su composición química, se puede observar picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X fueron recibidos. En todos los sistemas de LGZO se observan los picos de O y Zr a 0.52 y 2.04 KeV, respectivamente, los cuales corresponden a fluorescencia de rayos X de  $K_{\alpha}$  y  $L_{\alpha}$ . Para el LZO, el pico principal de La, observado a 4.65 KeV, corresponde a la fluorescencia  $L_{\alpha}$ . Por otro lado, el GZO presenta un pico principal de Gd a 6.05 KeV, correspondiente a la fluorescencia  $L_{\alpha}$ . Los sistemas intermedios, LGZO25, LGZO50 y LGZO75, exhiben la presencia de ambos picos (La, Gd); sin embargo, se observa un cambio en la intensidad de ambos picos, asociados con la sustitución catiónica entre el  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ .

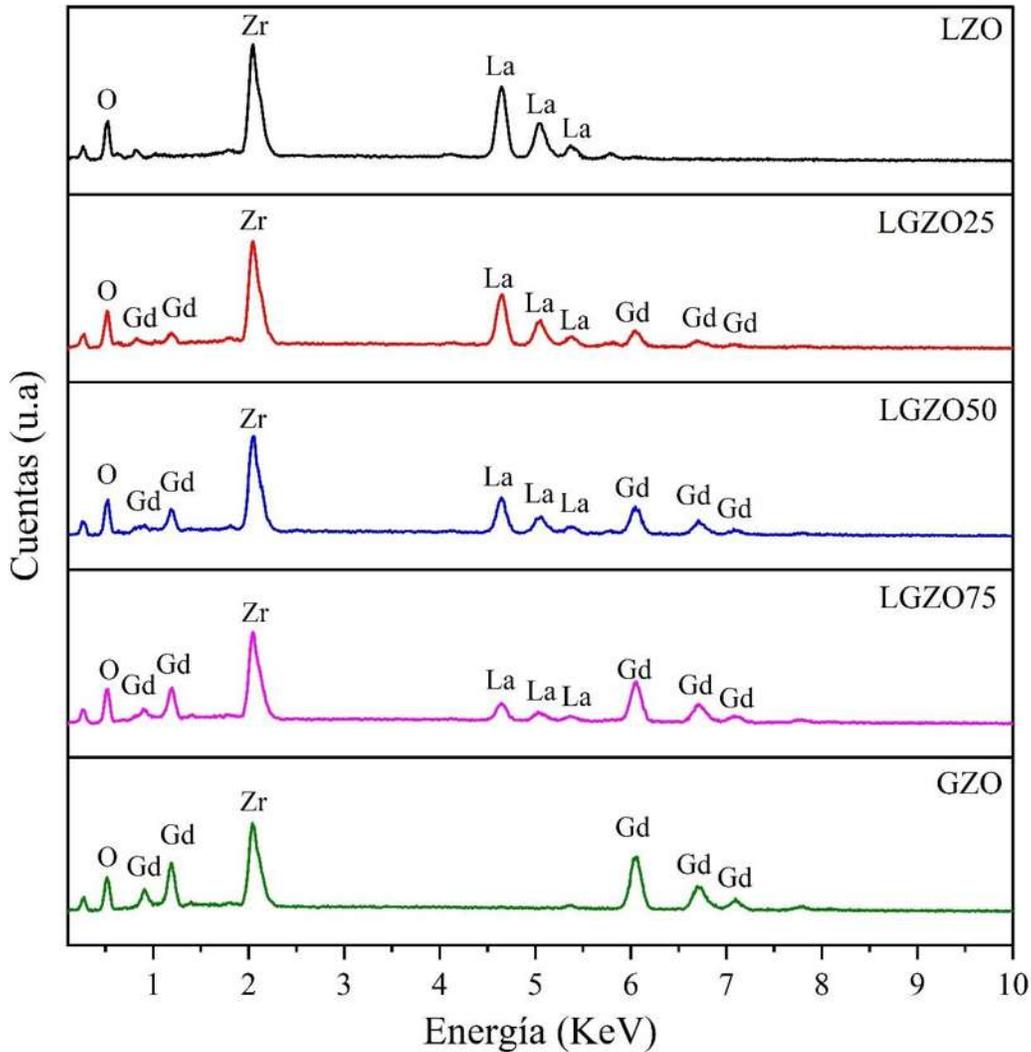


Figura 15. Espectros de EDS de los cerámicos de LGZO sinterizados.

La Figura 16 presenta el análisis de la difracción de rayos X de las muestras cerámicas sinterizadas. En la Figura 16(a) se muestra que los patrones de difracción de los cerámicos de LGZO presentan los picos de difracción característicos de la fase pirocloro (ISCD 153222) [14], fase deseada para fabricar zirconatos de tierra rara como materiales de barrera térmica. Los picos observados a 28.62, 33.14, 36.19, 47.60, 56.49 y 59.23 ° en  $2\theta$  corresponden a la difracción de los planos (222), (400), (331), (440), (622) y (444), respectivamente. Se puede observar que el pico de difracción del plano (331), característico de la fase pirocloro[18], incrementa en intensidad conforme aumenta la fracción molar de  $Gd^{3+}$  en los sistemas de LGZO. El desplazamiento del pico correspondiente al plano de difracción (622) hacia valores menores de  $2\theta$ , mostrado en la Figura

16(b), se relaciona con la tensión, desde el punto de vista de incorporar  $\text{La}^{3+}$  en el sistema GZO, ejercida en la red cristalina del pirocloro [18]. En la Figura 16(c) se muestra el parámetro de red, obtenido mediante refinamiento Rietveld, en función de la fracción molar de  $\text{Gd}^{3+}$  de los sistemas de LGZO, se observa un comportamiento lineal decreciente, como lo reportado por Wan *et al* [18].

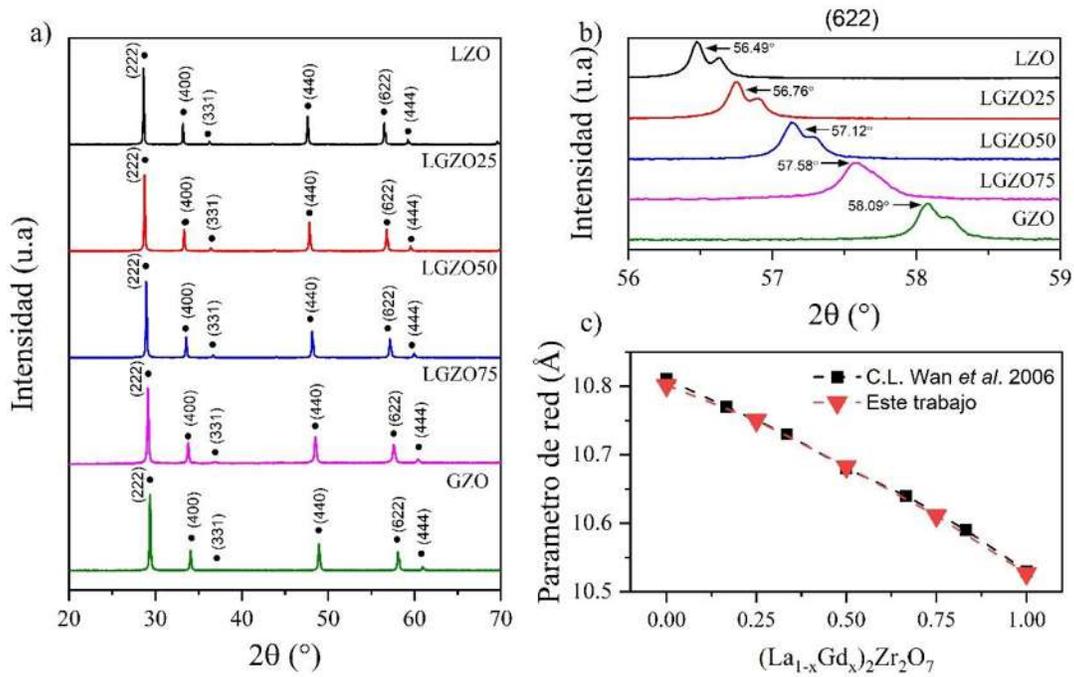


Figura 16. Difracción de rayos X de (a) cerámicos sinterizados de LGZO, (b) desplazamiento de pico de difracción de los planos (622) y (c) parámetro de red en función de la fracción molar de Gd en LGZO [36], comparado con lo reportado por Wan *et al* [18].

La espectroscopia Raman permite distinguir entre las diferentes fases químicas de un material, además de que posee una alta sensibilidad para identificar las sustituciones iónicas dentro de un material cerámico debido a pequeños cambios en sus modos vibracionales [19]. En este sentido, la Figura 17 muestra los espectros Raman de los cerámicos sinterizados de los sistemas de LGZO. El LZO, Figura 17(a), presenta bandas a 306.04, 313.71, 405.29, 499.98 y 518.84  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los modos  $F_{2g}$  (flexión de O-Zr-O),  $E_g$  (flexión de O-La),  $F_{2g}$  (estiramiento de Zr-O<sub>II</sub>),  $A_{1g}$  (La-O<sub>II</sub>) y  $F_{2g}$  (estiramiento de Zr-O), respectivamente. Modos de vibración característicos de la fase pirocloro [20], [62].

### Capítulo 3

Los cerámicos de LGZO25, LGZO50, LGZO75 y GZO, Figura 17(b-e), también presenta las bandas asociadas a la fase del pirocloro. Sin embargo, se puede observar el desplazamiento de estas bandas a valores mayores de número de onda conforme se incrementa la fracción de Gd. Los desplazamientos de las bandas asociadas a los modos normales de vibración de los cerámicos en función del contenido de Gd, Figura 17(f), revela la alteración de sus respectivas vibraciones. Este desplazamiento a mayores números de onda indica una disminución en la longitud de enlace de los respectivos átomos involucrados, lo cual puede ser explicado debido a que el radio iónico del  $Gd^{3+}$  es menor que el de  $La^{3+}$  y está en concordancia con la disminución del parámetro de red, Figura 16(c), conforme se incrementa el contenido de Gd en los sistemas LGZO.

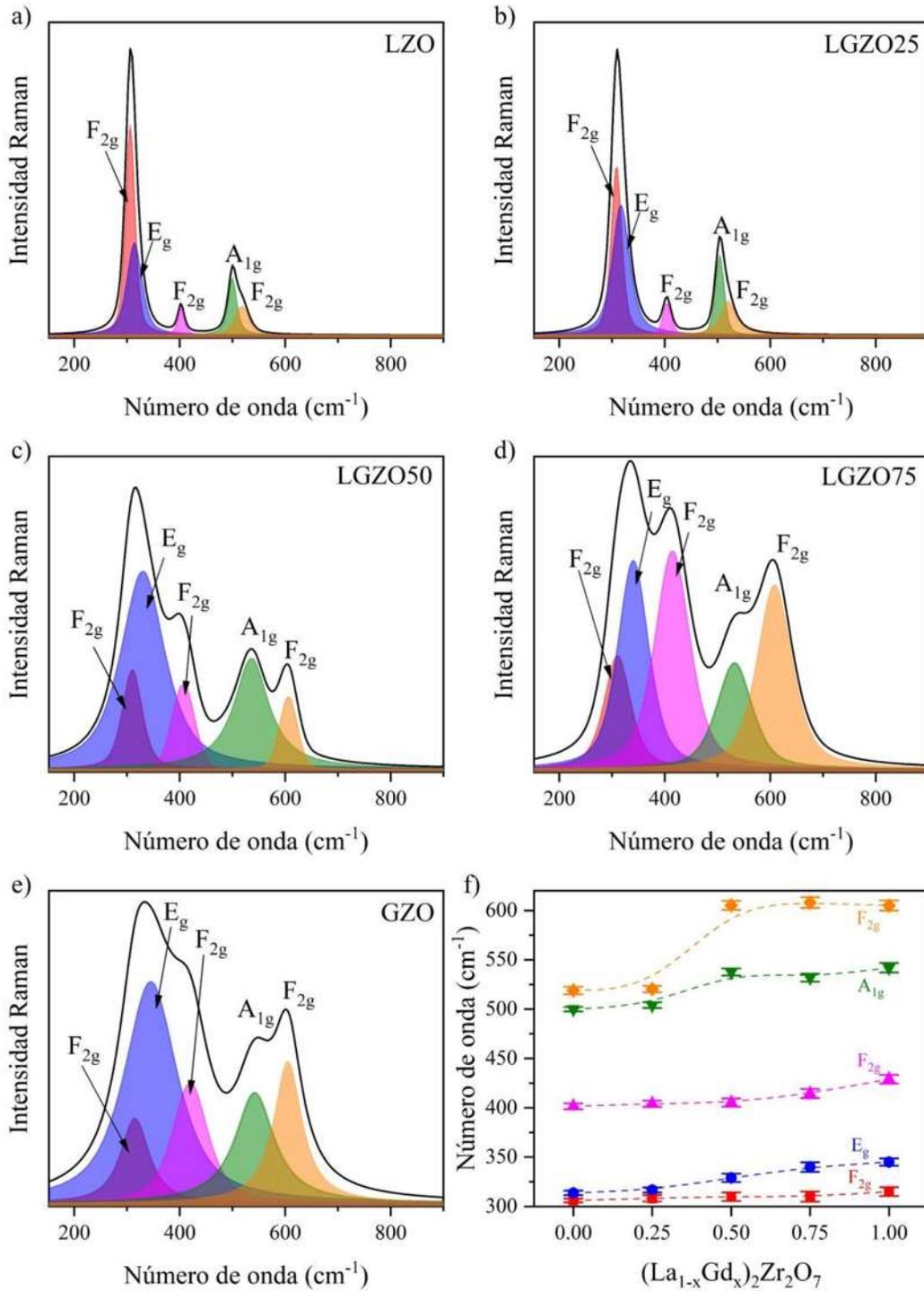


Figura 17. Espectros Raman y deconvolución de bandas de cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75, (e) GZO. (f) Número de onda en función de la fracción molar de Gd<sup>3+</sup> en LGZO mostrando el desplazamiento Raman de los respectivos modos vibracionales [36].

### 3.2.1. Propiedades mecánicas de los sistemas de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Las propiedades mecánicas; dureza (H) y tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ), calculada mediante el método de Anstis [63], se muestran en la Figura 18. La Figura 18(a) muestra que en general los cerámicos de LGZO presentan una H de entre 9.5 y 13 GPa. El GZO presenta una H de 13 GPa en tanto que el LZO presenta una H de 10 GPa, los cuales son valores similares a los reportados por Vassen [64] y Zhang [65], respectivamente. Adicionalmente, se observa una tendencia de incremento de la dureza conforme incrementa la fracción molar de Gd en los sistemas de LGZO.

La Figura 18(b) muestra la  $K_{IC}$  en función de la fracción molar de Gd en los cerámicos de LGZO y de la carga aplicada. Se observa que conforme se incrementa la fracción molar el  $K_{IC}$  aumenta. El GZO presenta los valores más altos de  $K_{IC}$ , aproximadamente de  $4.5 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$ . En este sentido, este material presenta una mejor resistencia a la ruptura puesto que puede evitar de mejor forma la propagación de las grietas, en comparación con el LZO.

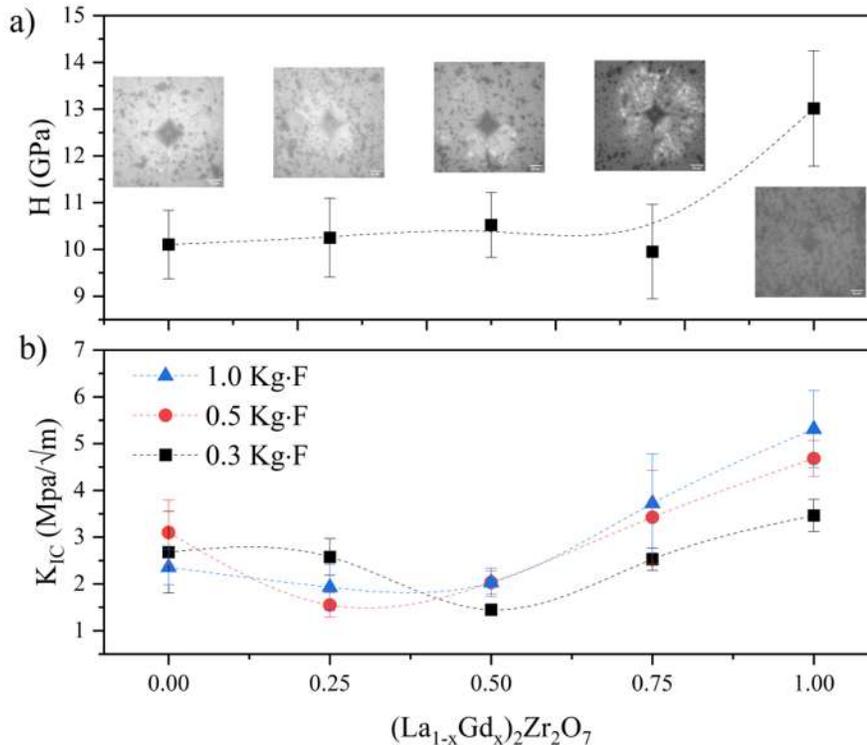


Figura 18. Propiedades mecánicas de los cerámicos de LGZO sinterizados. (a) Dureza en función de la fracción molar de Gd, (b) tenacidad a la fractura, calculada mediante método de Anstis, en función de la carga y fracción molar de Gd.

### 3.2.2. Propiedades térmicas de los sistemas de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

La Figura 19 muestra las propiedades térmicas, medidas a temperatura ambiente (25 °C), de los cerámicos de LGZO sinterizados a 1450 °C. La difusividad térmica ( $\alpha$ ) expresa la velocidad de cambio, y flujo de temperaturas, en un material hasta que alcanza el equilibrio térmico. La  $\alpha$  en función de la fracción molar del cerámico sinterizado, Figura 19(a), revela que el LZO presenta la mayor  $\alpha$ , 0.0021 cm<sup>2</sup>/s, mientras que el LGZO25 y GZO presentan una  $\alpha$  de alrededor de 0.0014 cm<sup>2</sup>/s. La capacidad calorífica ( $C_p$ ), Figura 19(b), muestra que el cerámico con la menor capacidad calorífica es el cerámico de LGZO25, 0.3 J/gK; Mientras que el GZO presenta una  $C_p$  mayor, alrededor de 038 J/gK. Estos valores de  $C_p$  concuerdan con los valores reportados en la literatura para cerámicos de tipo pirocloro de alrededor de 0.41 J/gK [33], [66], [67]. Un  $C_p$  bajo es deseable en los materiales de barrera térmica puesto que mitigan la difusividad térmica [64].

La conductividad térmica ( $\kappa$ ) es la propiedad más relevante para los materiales de barrera térmica, la conductividad térmica mide el flujo de calor en un gradiente de temperatura acorde a la ley de Fourier [67]. La Figura 19(c) muestra que la  $\kappa$  de los cerámicos de LGZO se encuentra entre 0.25 W/mK y 0.42 W/mK. Se observa también que el LZO y el GZO presentan los mayores valores de  $\kappa$ , 0.42 W/mK y 0.32 W/mK, respectivamente; estos valores concuerdan con los reportados por otros investigadores [18], [33], [68]. Adicionalmente, se observa que conforme incrementa la fracción molar de gadolinio la  $\kappa$  disminuye hasta alcanzar un mínimo en LGZO25, 0.25 W/mK. Este comportamiento concuerda con el trabajo reportado por Wan *et al* [18]. En este sentido, las composiciones intermedias de los cerámicos de LGZO presentan excelentes propiedades térmicas para su uso como RBT.

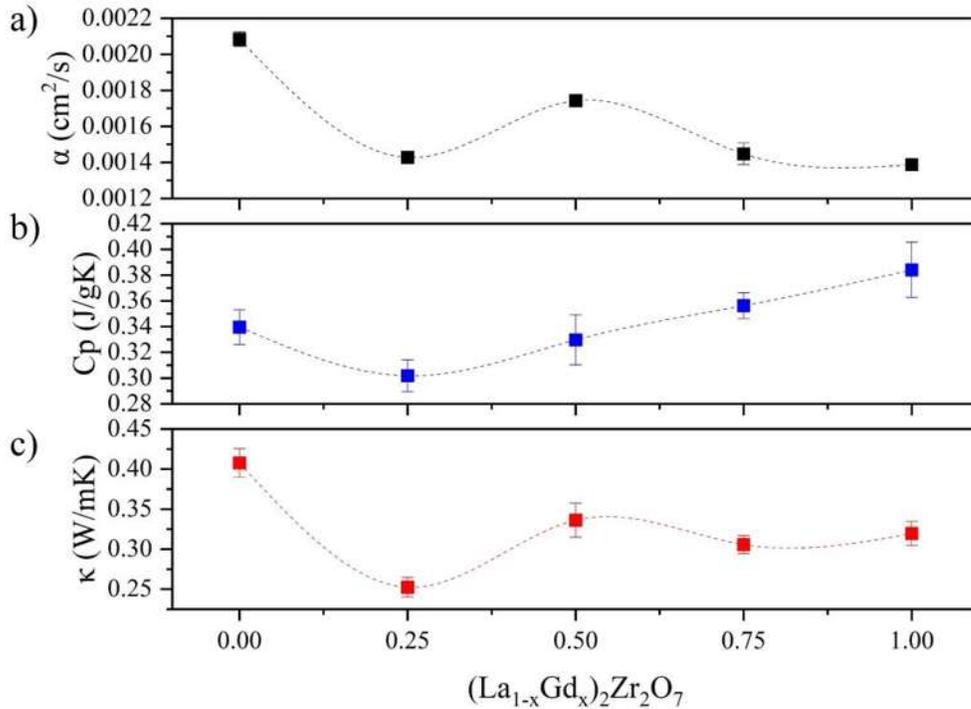


Figura 19. Propiedades térmicas calculadas a temperatura ambiente, 25 °C, en función de la fracción molar de Gd. (a) Difusividad térmica, (b) capacidad calorífica y (c) conductividad térmica.

### 3.3. Caracterización de las cenizas volcánicas

La Figura 20 muestra los patrones de DRX de las CVs con el refinamiento Rietveld de las principales fases identificadas, se puede apreciar que básicamente son fases de la familia de los silicatos. La CV de Colima, Figura 20(a), presenta las fases de analbite, SiO<sub>2</sub>, albita, anortita y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; con porcentajes de fase de 63.5, 20.1, 6.2, 5.9 y 4.3 %, respectivamente [36]. En tanto que la CV de Popocatepetl, Figura 20(b), presenta las fases de diópsido, andesina, anortita, cuarzo y coesita; con porcentajes de fase de 47.3, 27.2, 10.5, 9.3 y 5.7 %, respectivamente. Por otro lado, la CV de Eyjafjallajökull ya ha sido ampliamente estudiada. Esta CV presenta fases de anortita, wollastonita, diópsido, hematita, óxido de hierro titanio, óxido de aluminio sodio calcio [5].

La Tabla 1 muestra composición química de las CVs (lote usado en este trabajo), reportada por M. Rivera-Gil *et al*, determinada por ICP (por las cifras en ingles de *Induced couple plasma*). Se observa que la CV de Eyjafjallajökull presenta contenidos mayores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>x</sub>, MgO, CaO;

### Capítulo 3

pero menores de SiO<sub>2</sub>, en comparación con las CV de Colima y Popocatépetl [5]. Estas diferencias químicas producen variaciones en los coeficientes de óxidos básicos/ácidos, el cual está relacionado con el comportamiento de la CV fundida durante la infiltración y el grado de reactividad. Las variaciones de SiO<sub>2</sub>, óxido ácido, y CaO, óxido básico, tienen una influencia significativa en la viscosidad en función de la temperatura. Una mayor cantidad de SiO<sub>2</sub> en la CV produce un líquido con una mayor viscosidad a una temperatura dada, en tanto que una CV con menor cantidad de SiO<sub>2</sub> genera una CV con menor viscosidad a la misma temperatura. En este sentido, la CV con menor viscosidad podrá fluir más fácilmente a través de la estructura porosa del RBT. Además, aumentos de temperatura durante la infiltración producen una disminución en la viscosidad de las CVs. Por otro lado, la presencia de otros óxidos de tipo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO<sub>x</sub>, entre otros, generan un incremento en la fracción líquida de CVs, como lo reporta Poerschke *et al* [10]. Adicionalmente, la presencia de estos óxidos promueve la presencia de fases de reprecipitación intrínseca, tales como: mellita, anortita, diópsido, etc. Consecuentemente, las CVs que presentan un bajo contenido de SiO<sub>2</sub> y mayor presencia de óxidos constituyentes pueden representar un mayor daño para un RBT [10], [13], [36], [69].

Tabla 1. Composición química de las CVs, determinadas por ICP [5].

Fuente	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>x</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
	% mol.							
Colima	77.0	0.8	4.3	4.1	0.3	5.6	7.9	0.16
Popocatépetl	80.7	1.3	2.1	3.6	0.1	3.2	8.0	0.18
Eyjafjallajökull	57.9	5.3	5.6	12.3	3.1	11.5	4.5	0.15

### Capítulo 3

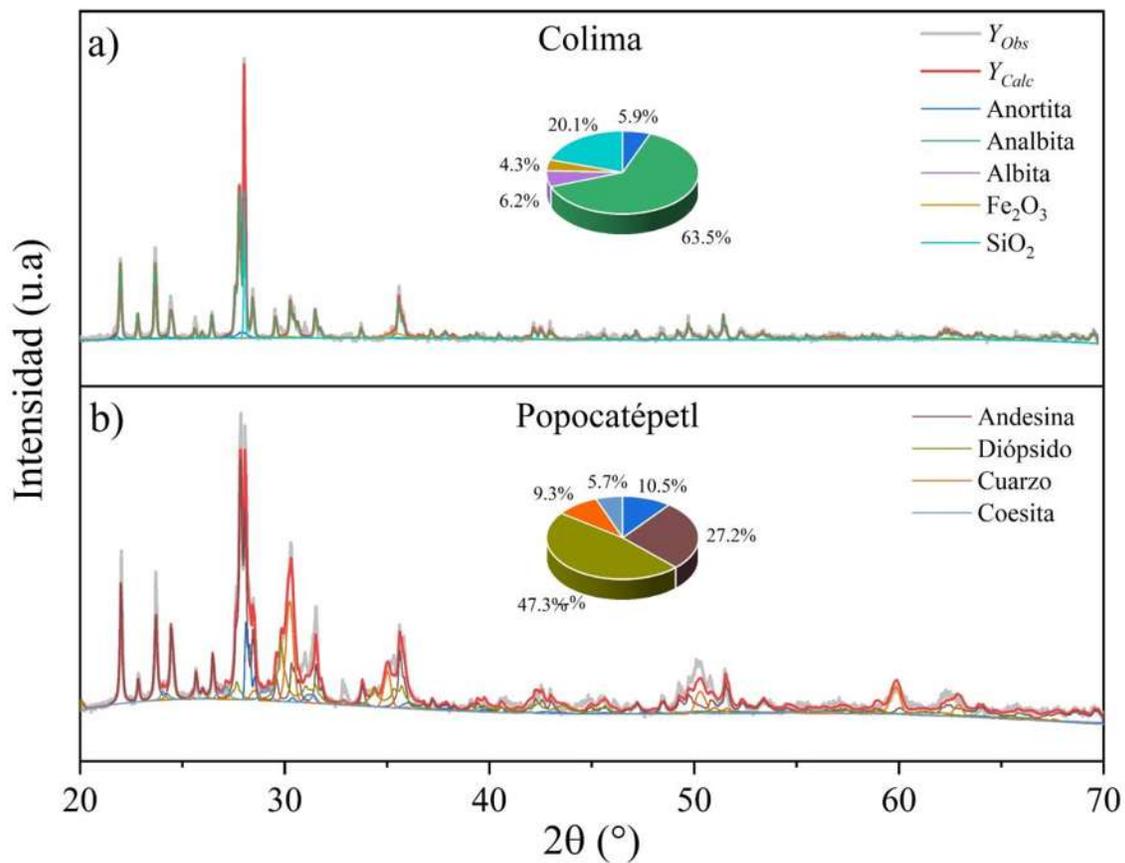


Figura 20. Patrones de DRX de las CVs de (a) Colima y (b) Popocatépetl. Se puede observar las curvas de los refinamientos Rietveld y los porcentajes de fase [36].

### 3.4. Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Colima

La Figura 21 muestra micrografías de MEB de la sección transversal de cerámicos infiltrados con CV de Colima. Se puede observar que la región de reacción de los cerámicos cambia en función de la fracción molar de Gd del cerámico infiltrado. En la zona superior de las Figura 21(a-e) se puede observar la CV en estado vítreo (vidrio), formado posterior al tratamiento térmico, previamente descrito, llevado a cabo para la infiltración de los cerámicos. Por otro lado, en la zona inferior se muestran el cerámico infiltrado.

La región de reacción exhibe la presencia de las fases reprecipitadas como productos de reacción de la interacción, a 1250 °C y 10 h, entre los cerámicos y la CV. Se pueden observar que conforme incrementa la fracción molar de Gd en los cerámicos de LGZO, la distribución de las fases reprecipitadas cambia considerablemente, así como también la profundidad de infiltración, Figura 21(f), la incrementa con la fracción molar de Gd; 22.90  $\mu\text{m}$  y 84.20  $\mu\text{m}$  para el LZO y GZO, respectivamente. Esta variación en la profundidad de infiltración es influenciada por los mecanismo de disolución, difusión y reprecipitación que tiene lugar durante el proceso de infiltración [10], [50]. Las regiones de reacción de los cerámicos ricos en La (LZO, LGZO25 y LGZO50), Figura 21(a-c), presentan dos zonas de reacción, Z1 y Z2, en las cuales la distribución de las fases y sus morfologías cambian conforme incrementa la fracción molar de Gd. La zona Z1 muestra fases globulares, distribuidas en la parte superior de la región de reacción, con un tamaño de aproximadamente 1-4  $\mu\text{m}$  para el LZO y disminuyen en tamaño hasta menos de 1  $\mu\text{m}$  para el LGZO50. Por otro lado, la zona Z2 muestra una mezcla de fases con morfologías globulares y tipo aguja, las cuales han sido previamente identificadas como fases de *m*, *t*, *c*-ZrO<sub>2</sub>, y Ap de tierras raras, respectivamente [10], [13], [36].

En el caso de las interacciones entre la CV de Colima con los cerámicos de LGZO75 y GZO, se observan microestructuras similares en la región de reacción. Sin embargo, tanto el cerámico de LGZO75 como GZO infiltrados presentan una zona adicional en la parte baja de la región de reacción. Esta zona se denomina Z3, Figura 21(d, e), y presenta un espesor de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ ; estas zonas revelan la presencia de una fase delgada distribuida en una matriz densa de zirconia y Aps.

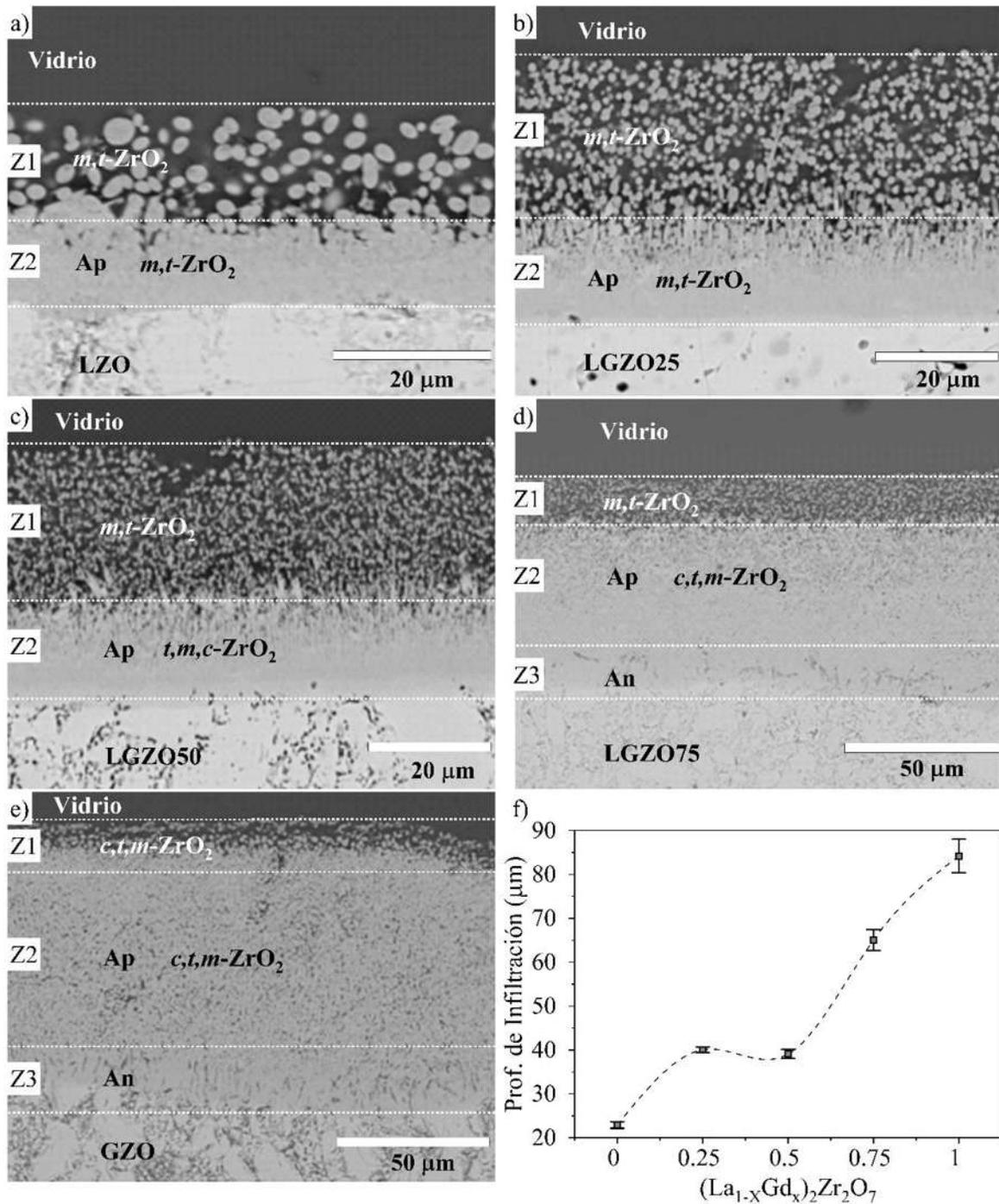


Figura 21. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Colima; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de  $\text{Gd}^{3+}$ ) [36].

La Figura 22 muestra los mapeos elementales de la sección transversal de las muestras de LGZO infiltradas con CV de Colima. Se puede observar la distribución en la región de reacción

### Capítulo 3

de los principales elementos involucrados en el mecanismo de infiltración. La CV de Colima, principalmente, contiene Si, Ca y Al; en tanto que para los cerámicos se puede apreciar la distribución de Zr. Por ejemplo, el Al está predominantemente distribuido en el vidrio que está tanto en la parte superior como dentro de la zona Z1 de todas las muestras. Sin embargo, la zona Z3 de los cerámicos infiltrados de LGZO75 y GZO también muestran la presencia de Al, aunque con una distribución diferente, en la zona inferior de la región de reacción, lo cual sugiere la presencia de una fase rica en Al [70].

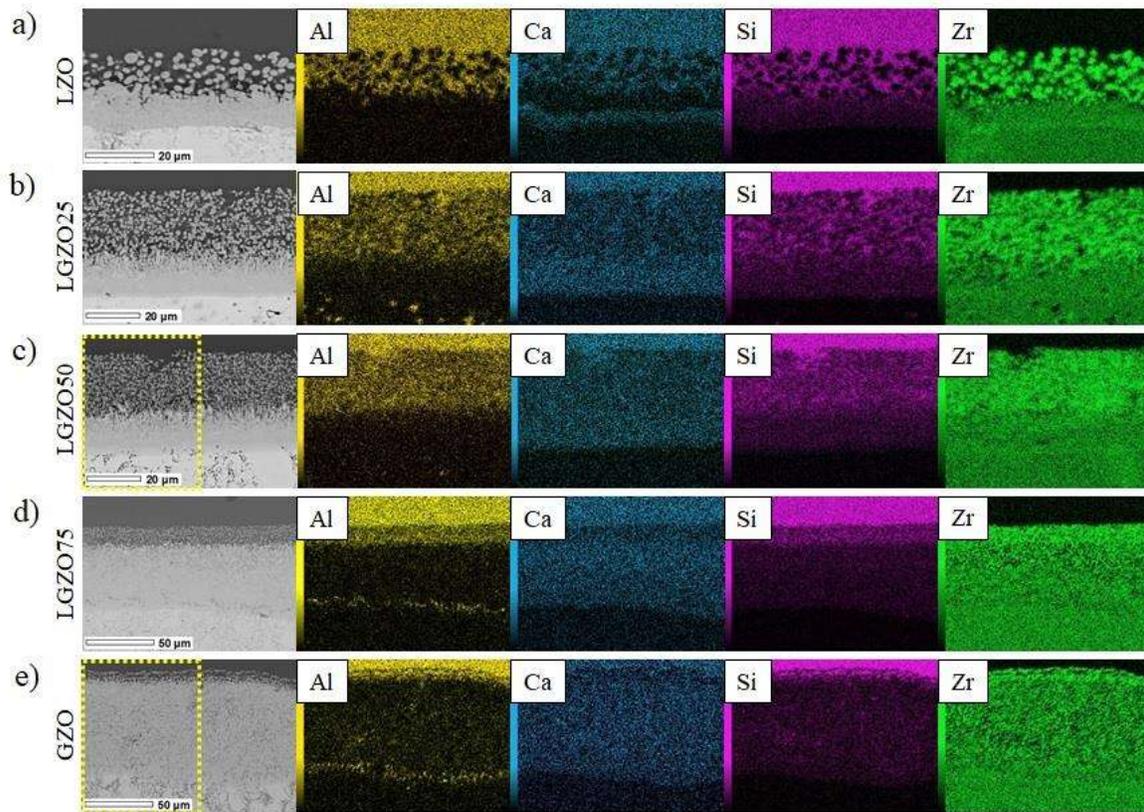


Figura 22. Mapeos elementales de cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima. (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO [36].

La composición química de las fases de zirconia ( $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$ ) presentes en los cerámicos de LGZO infiltrados se muestra en la Tabla 2. Es evidente que a medida que aumenta la fracción molar de Gd en los cerámicos, la capacidad de las zirconias para retener elementos de tierras raras, como La y Gd, en solución sólida aumenta. Este fenómeno se debe a que el  $\text{La}_2\text{O}_3$

### Capítulo 3

disuelto fomenta la reprecipitación de  $m\text{-ZrO}_2$ , que se forma durante el enfriamiento a temperaturas de 950 °C a 1000 °C a partir de la transformación de  $t\text{-ZrO}_2$ , saturada con cationes de La [71], [72].

Por otro lado, los sistemas ricos en Gd, LGZO75 y GZO, favorecen la reprecipitación de  $c\text{-ZrO}_2$ . Esta fase tiene la capacidad de incorporar una mayor cantidad de tierras raras, La y Gd, en solución sólida en comparación con las fases de  $m\text{-ZrO}_2$  y  $t\text{-ZrO}_2$  [13], [36]. Es importante destacar que la fase  $t\text{-ZrO}_2$ , aunque es estable a altas temperaturas, se presenta como una fase fuera de equilibrio a temperatura ambiente, debido a la presencia de trazas de  $t\text{-ZrO}_2$  que no alcanzaron a transformarse en  $m\text{-ZrO}_2$  durante el enfriamiento.

Tabla 2. Composición química de zirconias observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].

Sistema	Zr	La	Gd
	% at.		
LZO	100	0.00	0.00
LGZO25	98.23	0.97	0.79
LGZO50	95.47	1.99	2.53
LGZO75	93.21	1.80	4.97
GZO	90.86	0.00	9.13

La Tabla 3 muestra la composición de las fases de Aps, con fórmula química  $(\text{Ca}_2(\text{La}, \text{Gd}, \text{Zr})_8(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4)_6\text{O}_2$ , observadas en la región de reacción de los cerámicos infiltrados. Se ha reportado que la fase Ap es un producto de reacción común cuando materiales con fase pirocloro, como el LZO y el GZO, son infiltrados por partículas silíceas fundidas [9], [13], [73], [74] y pueden presentar sustituciones catiónicas con cationes de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  ocupando los sitios atómicos de los elementos de tierras raras,  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , y Si, respectivamente [9], [13]. Para esta interacción la cantidad de la cantidad de cationes de tierra rara que la Ap puede incorporar en solución sólida tiende a incrementar conforme incrementa la fracción molar de Gd en los cerámicos de LGZO. En contraste, las composiciones elementales de Si y Ca permanecen prácticamente constantes. Por otro lado, las composiciones de Al tienden a incrementar en LGZO75 y GZO.

### Capítulo 3

Tabla 3. Composición química de apatitas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].

Sistema	Al	Si	Ca	Zr	La	Gd
	% at.					
LZO	6.31	28.92	6.73	26.40	31.61	0.00
LGZO25	7.35	36.72	7.23	19.60	17.36	11.72
LGZO50	6.11	32.72	6.76	27.66	7.79	18.96
LGZO75	6.11	35.75	6.71	17.14	7.05	27.20
GZO	2.59	29.41	7.16	4.73	0.00	56.08

La Tabla 4 muestra las composiciones químicas de la fase An, con formula química (Ca(Al, Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), medidas por EDS puntual. Esta fase es un producto de reacción intrínseco, es decir que se compone principalmente de elementos contenidos en la CV. Se puede apreciar que es una fase rica en Al y Si [36]. Para la interacción entre CV de Colima y los cerámicos de LGZO, se observa que esta fase se presenta para composiciones ricas en Gd y a grandes profundidades de infiltración. Adicionalmente, se ha reportado que esta fase reprecipita cuando se tiene un alto contenido de Al y Ti en la ceniza fundida; el cual actúa como estabilizador de la fase, y el Ti como agente de nucleación en donde cristaliza la An [10]. Diversos trabajos han reportado la formación de la fase An en la parte inferior de la zona de reacción, justo en la interfase entre el material de barrera térmica y la región de infiltración [70].

Tabla 4. Composición química de Ans observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Colima [36].

Sistema	Al	Si	Ca
	% at.		
LGZO75	68.38	25.57	6.04
GZO	47.92	41.69	10.38

Para identificar las fases reprecipitadas, se realizó DRXIR en función de la profundidad de infiltración sobre muestras de LGZO50 y GZO infiltradas con CV de Colima, como se muestra en

### Capítulo 3

Figura 23(a-c) y (d-f), respectivamente. La Figura 23(a) muestra la microestructura de la sección transversal de la muestra de LGZO50 infiltrada, la cual exhibe la morfología de los productos reprecipitados a lo largo de la región de reacción. La Figura 23(b) muestra los correspondientes patrones de DRXIR y las fases identificadas mediante refinamiento Rietveld a diferentes profundidades de infiltración. La línea gris punteada y naranja, denominadas  $Y_{Obs}$  e  $Y_{Calc}$ , son los patrones de DRXIR y sus ajustes Rietveld calculados, respectivamente; mientras que las líneas en color representan las fases reprecipitadas identificadas y ajustadas. La línea cian, observada en el patrón de difracción de la parte inferior, corresponde al ajuste Rietveld del cerámico de LGZO50. La Figura 23(c) muestra los porcentajes de fase, obtenidos de los refinamientos Rietveld para cada patrón de DRXIR, como función de la profundidad de infiltración. La fase de  $m\text{-ZrO}_2$  (ISCD 157403) [75] reprecipita en mayor cantidad en la zona Z1, en conjunto con trazas de  $t\text{-ZrO}_2$  (ISCD 157619) [76] y  $c\text{-ZrO}_2$  (ISCD 173962) [77]. Se puede observar que conforme incrementa la profundidad de infiltración, Z2, la fase de  $m\text{-ZrO}_2$  decrece de 43.3 % hasta 16.2 %, pero las fases de  $t\text{-ZrO}_2$  y Ap (ISCD 240642) [78] incrementan de 31.1 % hasta 60.5% y de 3.4 % hasta 15.2 %, respectivamente; confirmando la presencia de una densa capa de Ap justo sobre el LGZO50. Sin embargo, la  $c\text{-ZrO}_2$  puede ser observada, con 8 % en cantidad de fase, a una profundidad de infiltración de 35  $\mu\text{m}$ . Esto revela que la interacción entre LGZO50 y CV de Colima genera fases reprecipitadas de  $m\text{-ZrO}_2$  (43-50 %) cerca del vidrio (reservorio solidificado de CV) con bajas cantidades de  $t\text{-ZrO}_2$  (26-31 %); pero cuando la profundidad de infiltración incrementa, la  $t\text{-ZrO}_2$  y Ap reprecipitan en mayores cantidades; 60 % y 15 %, respectivamente.

La Figura 23(d) muestra la microestructura de la sección transversal del cerámico de GZO infiltrado y la morfología de los productos de reacción a lo largo de la región de infiltración. La Figura 23(e) presenta los correspondientes patrones de DRXIR y las fases identificadas mediante refinamiento Rietveld a diferentes profundidades de infiltración. La Figura 23(f) ilustra los porcentajes de fase, obtenidos mediante refinamiento Rietveld, para cada patrón de DRXIR. Para esta interacción, GZO y CV de Colima, la  $c\text{-ZrO}_2$  representa la mayor cantidad de fase reprecipitada, con un 57 %, a través de la región de infiltración. Sin embargo, decrece levemente hasta 48 % conforme incrementa la profundidad de infiltración. La cantidad de fase Ap, con un porcentaje de 12 % a 7 %, permanece casi constante a lo largo de la región infiltrada. Análogamente, se identificó la fase de  $t\text{-ZrO}_2$ , la cual incrementa con el aumento de la profundidad

de infiltración, de 16 % a 32 %. Además, se puede observar que la  $m\text{-ZrO}_2$  reprecipita en mayores cantidades justo en debajo de la CV solidificada. Estos resultados indican que en el cerámico de GZO infiltrados con CV de Colima, el porcentaje de Ap permanece constante sobre un amplio rango de profundidad de infiltración, 25  $\mu\text{m}$  a 84  $\mu\text{m}$ , y reprecipita junto con un alto porcentaje de  $c\text{-ZrO}_2$ , aproximadamente 57 %.

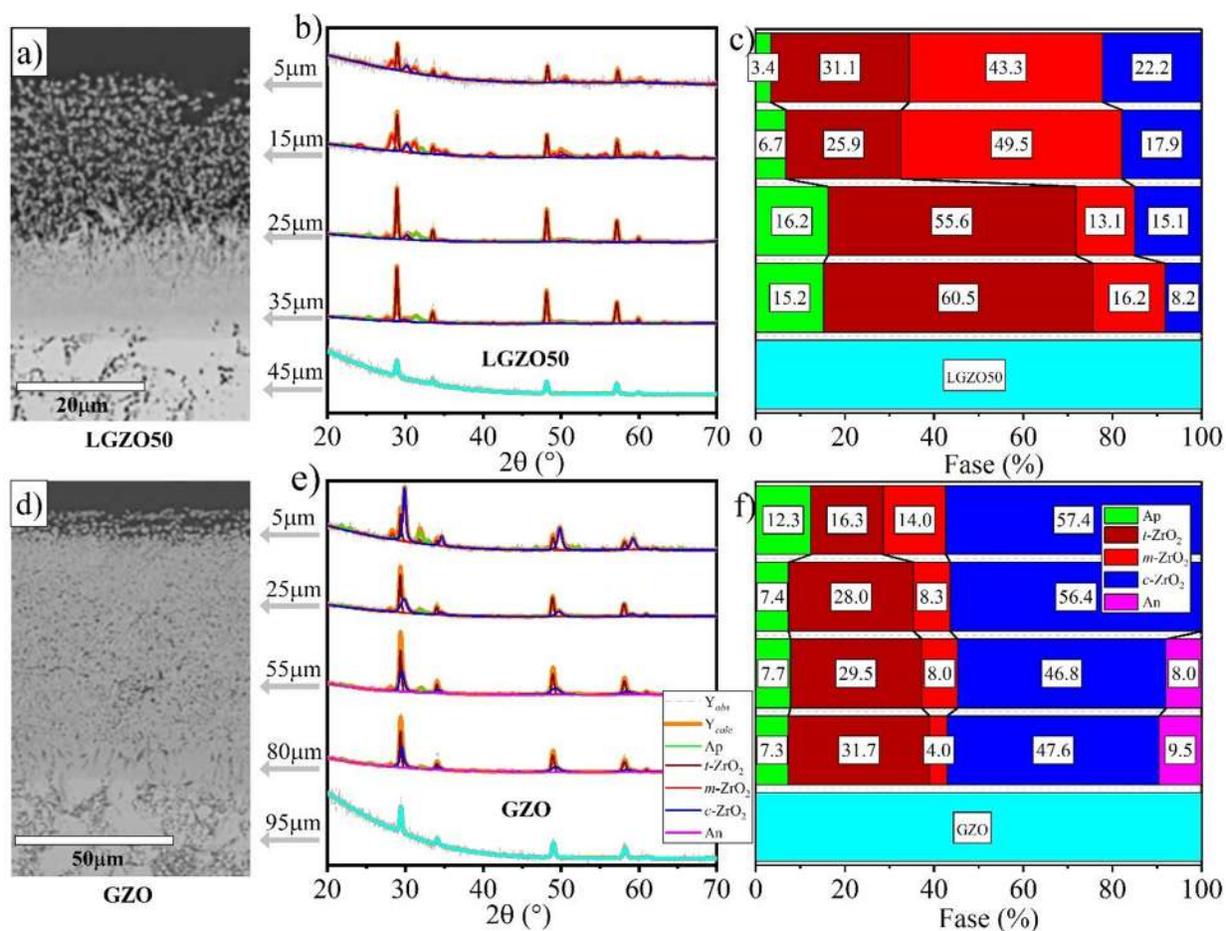


Figura 23. Fases identificadas en muestras infiltradas con CV de Colima de (a, d) LGZO50 y GZO, (b, e) patrones de DRXIR en función de la profundidad de infiltración, (c, f) cantidades de fase obtenidas mediante refinamiento Rietveld [36].

Varias bandas Raman, correspondientes a fases reprecipitadas de  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ , Ap y An; son visibles en los espectros Raman, como función de la profundidad de los cerámicos infiltrados, Figura 24(a-e). Las bandas centradas en 190, 484, 613 y 635  $\text{cm}^{-1}$  corresponden con las bandas reportadas en la fase de  $m\text{-ZrO}_2$  [22], [79]. Consecuentemente, la presencia de estas bandas expone la distribución de la fase de  $m\text{-ZrO}_2$  a través de la región de reacción de todas las

### Capítulo 3

muestras infiltradas. Estas bandas son, principalmente, observadas en los cerámicos ricos en La; LZO, LGZO25 y LGZO50. Además, estas bandas son más probablemente encontradas a bajas profundidades de infiltración de las regiones de reacción. Las bandas centradas en 292 y 324  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la *t*-ZrO<sub>2</sub>. Estas bandas parecen incrementar a mayores profundidades de infiltración y están presentes en todas las interacciones. Los cerámicos LGZO75 y GZO muestran preferiblemente bandas correspondientes a la *c*-ZrO<sub>2</sub> junto con fase An. Se ha reportado que la *c*-ZrO<sub>2</sub> presenta un espectro Raman cuasi amorfo, mostrando una amplia banda alrededor de 670  $\text{cm}^{-1}$  [79]. Se observa que esta banda aparece a lo largo de toda la región de reacción de los cerámicos de LGZO75 y GZO. Las bandas observadas en 503  $\text{cm}^{-1}$  y 770  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la fase An; la cual ha reportado que frecuentemente reprecipita en GZO infiltrado [80].

La banda alrededor de 850  $\text{cm}^{-1}$  observada en las zonas Z2 y Z3 de todas las interacciones corresponden al modo vibracional de estiramiento simétrico del tetraedro de SiO<sub>4</sub> [21] en la Ap. Se puede observar que la banda que identifica la fase Ap está presente en todas las interacciones entre los cerámicos de LGZO con la CV de Colima. No obstante, el rango de profundidad de infiltración en los cuales esta banda aparece varía y tiende a incrementar con la fracción de Gd del cerámico infiltrado. Adicionalmente, se puede observar un desplazamiento Raman a números de onda mayores cuando la Ap reprecipitada corresponde a un ZTR con mayor fracción molar de Gd. Por ejemplo, en el LZO la banda aparece en 863.51  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para el GZO aparece en 877  $\text{cm}^{-1}$ . Para las composiciones intermedias, LGZO25, LGZO50 y GZO; el modo vibracional de esta banda principal se encuentra en 867.32, 876.76 y 876.95  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Este desplazamiento del modo vibracional a números de onda mayores está asociado a una disminución en la longitud de enlace entre el Si y el O [21], [36]. Adicionalmente, estas bandas revelan que el espesor de la capa de Ap varía considerablemente en función del rango de la profundidad de infiltración; por ejemplo, para el cerámico de LZO infiltrado la banda principal de la Ap aparece en un rango muy estrecho de la profundidad de infiltración; entre 18 a 23  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Por otro lado, en el GZO infiltrado, el rango de profundidad de infiltración en donde aparece la banda de la Ap es mucho mayor; entre 15 a 91  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Finalmente, Las bandas Raman observadas a mayor profundidad de infiltración, Figura 24(a-e), corresponden a los modos de vibración de los cerámicos de LGZO, Figura 17.

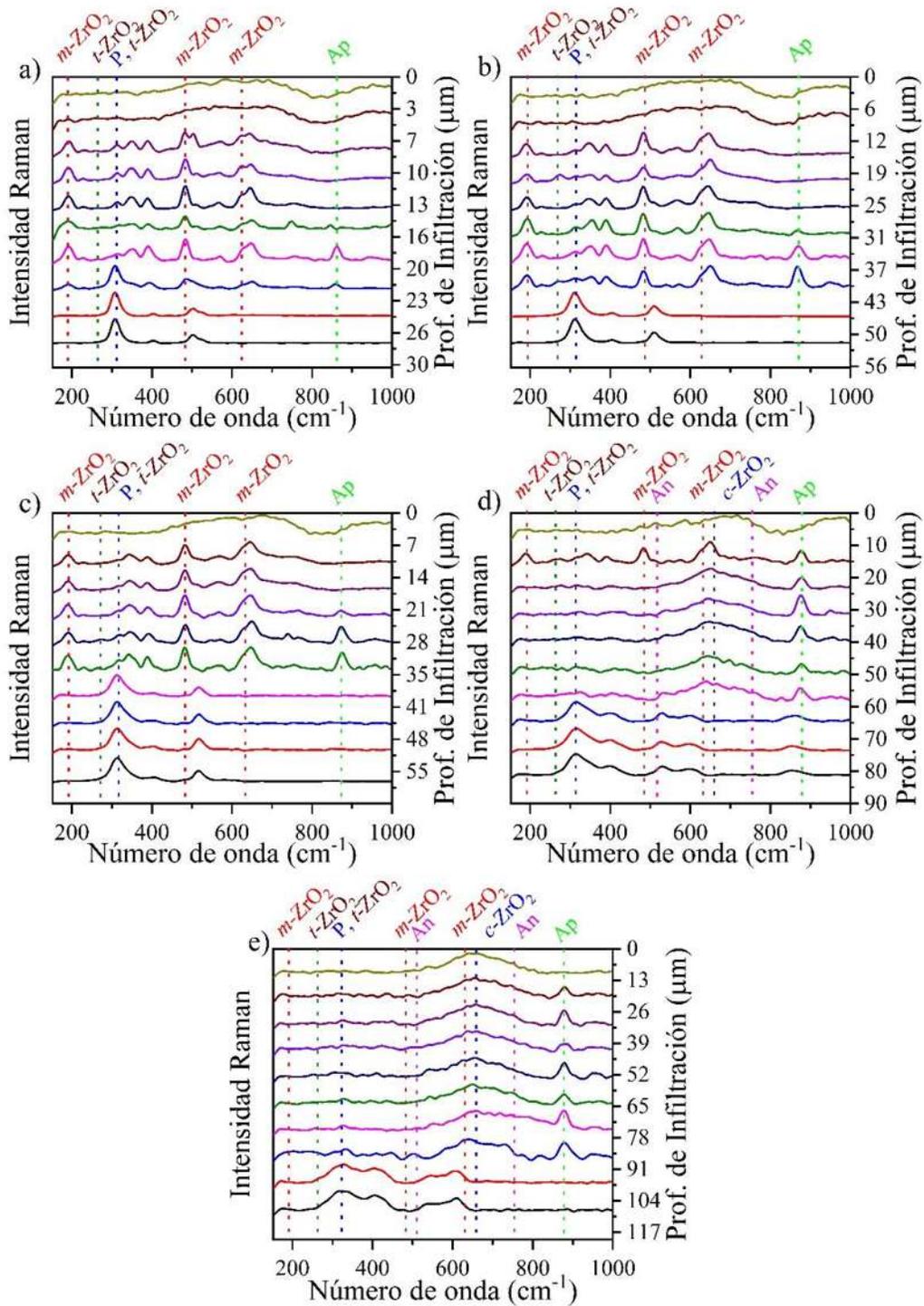


Figura 24. Espectros Raman, en función de la profundidad, de la sección transversal de muestras infiltradas con CV de Colima de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO [36].

### 3.5. Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Eyjafjallajökull

La Figura 25(a-e) muestra imágenes de MEB de la sección transversal de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull. Para cada cerámico infiltrado; se puede apreciar la microestructura, la distribución de las fases reprecipitadas y la profundidad de infiltración. En la parte superior e inferior de cada micrografía se aprecia la ceniza volcánica solidificada y el cerámico infiltrado, respectivamente. La región de infiltración de los cerámicos presenta variaciones en función tanto de la profundidad de infiltración como de la fracción molar de Gd del cerámico infiltrado. Se pueden observar, dado el caso, diversas zonas de reacción; Z1, Z2 y Z3. Estas zonas de reacción muestran diferentes tipos y distribuciones de fases observadas a rangos de profundidad de infiltración particulares. En general, Z1, Z2 y Z3 corresponden a zonas donde se precipitan  $m, t, c$ -ZrO<sub>2</sub> y G; Ap,  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub> y Sp; An, Ap,  $m, t, c$ -ZrO<sub>2</sub>; respectivamente.

En el cerámico de LZO infiltrado, se observan dos zonas de reacción, Z1 y Z2. profundidad de infiltración particulares. Para LZO, Z1 muestra fases de  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub> y G reprecipitadas, y exhibe un espesor aproximado de 26 μm; Z2 muestra fases Ap,  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub> y Sp, y exhibe un espesor de alrededor 91 μm. En Z2 se observa también Sps, a una profundidad de infiltración de 74 μm y un tamaño de 9 μm, aproximadamente, embebidas en la matriz de zirconias y Ap. Los cerámico de LGZO25 y LGZO50 infiltrados presentan una microestructura similar, se observan tres zonas de reacción, Z1, Z2 y Z3. profundidad de infiltración particulares. Para LGZO25, Z1 muestra fases de  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub> y G reprecipitadas, y exhibe un espesor aproximado de 23 μm; Z2 muestra fases Ap,  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub> y Sp, y exhibe un espesor de alrededor 91 μm. En Z2 se observa también Sps, a una profundidad de infiltración de 74 μm y un tamaño de 5 μm, aproximadamente, embebidas en la matriz de zirconias y Ap. En Z3, se observa la fase An, con morfología alargada embebida a una profundidad de 87 μm y un tamaño de 14 μm, en una matriz densa de Ap y  $m, t$ -ZrO<sub>2</sub>. Los cerámico de LGZO75 y GZO presentan una distribución de fases análoga a las de los cerámicos de LGZO25 y LZO, respectivamente, pero con ausencia de fase G en Z1 y de An en Z3 para LGZO75 y GZO, correspondientemente. La Figura 25(f) muestra la profundidad de infiltración en función de la

fracción molar Gd en LGZO, variando desde 100  $\mu\text{m}$  hasta 234  $\mu\text{m}$  para los cerámicos de LZO y GZO infiltrados.

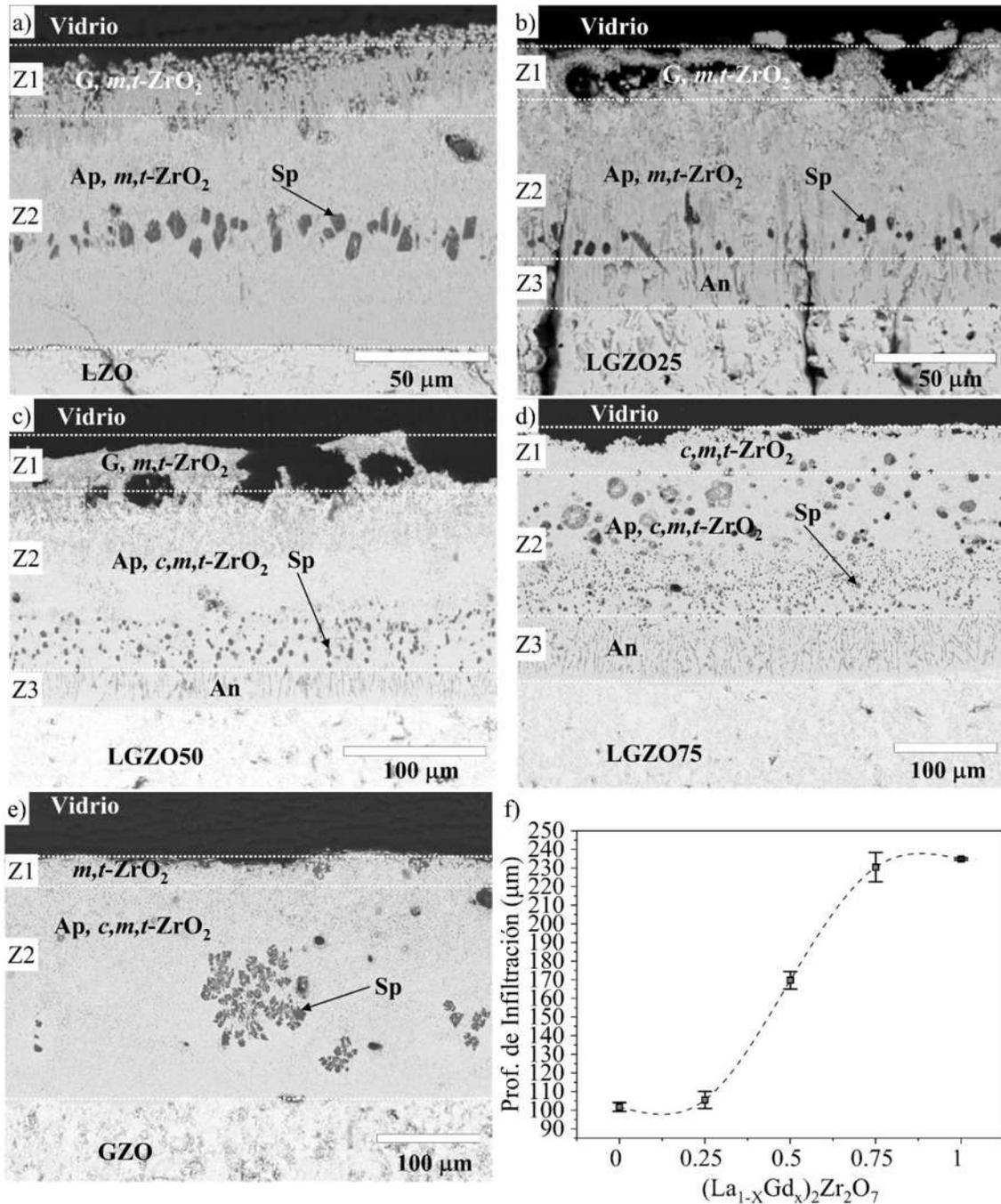


Figura 25. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de  $Gd^{3+}$ ).

### Capítulo 3

La Figura 26 muestra los mapeos elementales de la sección transversal de las muestras de LGZO infiltradas con CV de Eyjafjallajökull. Se puede observar la distribución en la región de reacción de los principales elementos involucrados en el mecanismo de infiltración y la consecuente reprecipitación de productos de reacción. La CV de Eyjafjallajökull, primariamente, contiene Si, Fe y Al; en tanto que para los cerámicos se puede apreciar la distribución de Zr. Por ejemplo, el Al y Fe están presentes en el vidrio y en embebido a la altura media de las zonas Z2. Lo que indica la presencia de fases de Sp, las cuales son ricas en Al y Fe [10], [50]. Por otro lado, la zona Z3 de los cerámicos infiltrados de LGZO25, LGZO50 y LGZO75 también muestran la presencia de Al, aunque con una distribución diferente, junto con Si en la zona inferior de la región de reacción, lo cual sugiere la presencia de una fase de An rica en Al [70].

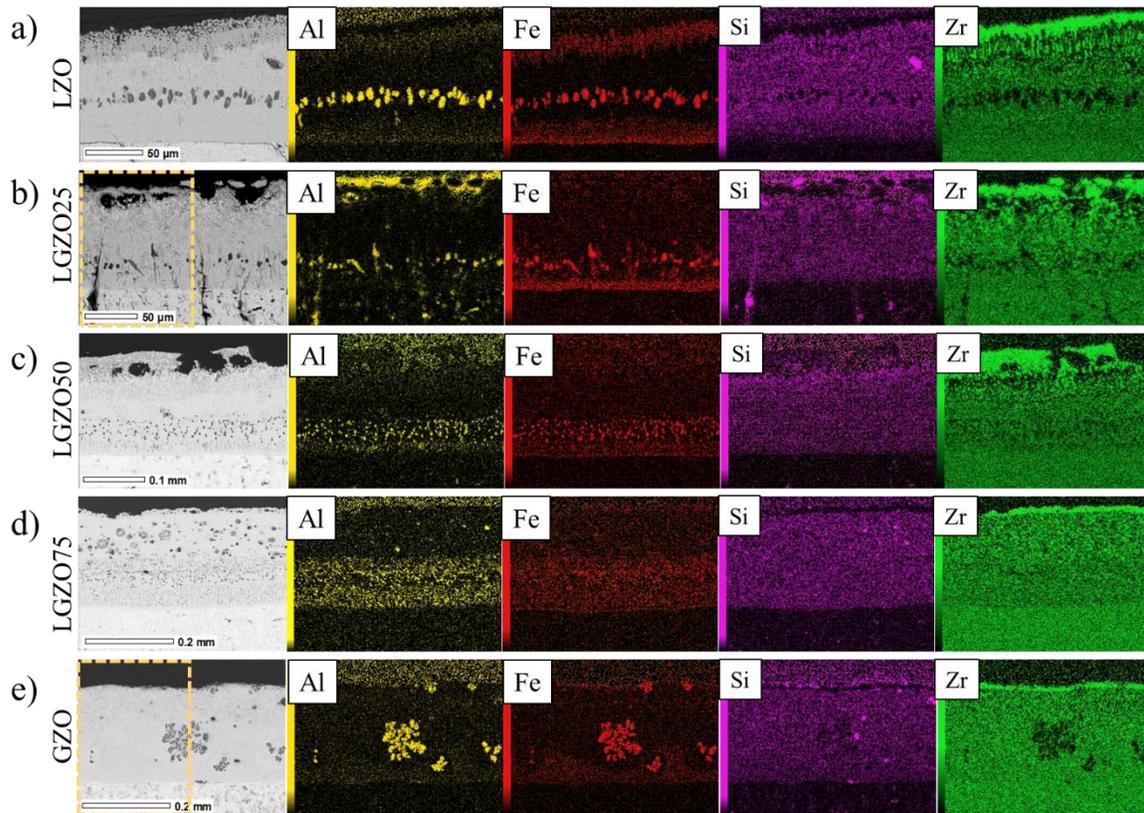


Figura 26. Mapeos elementales de cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull. (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO.

La composición química de las fases de zirconia,  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$ ; observadas en los cerámicos de LGZO infiltrados se muestra en la Tabla 5. Se puede apreciar que conforme

### Capítulo 3

incrementa la fracción molar de Gd en los cerámicos, la cantidad de elementos de tierra rara, La y Gd, que la zirconias reprecipitadas es capaz de retener en solución solida es mayor. Lo anterior se debe a que el LZO infiltrado promueve la reprecipitación de  $m\text{-ZrO}_2$  la cual se forma durante el enfriamiento y está dada por la transformación de  $t\text{-ZrO}_2$ , saturada con cationes de  $\text{La}^{3+}$ , a  $m\text{-ZrO}_2$  a temperaturas de alrededor de 950 °C a 1000 °C [71], [72]. Por otro lado, los sistemas ricos en Gd (LGZO75 y GZO) promueven la reprecipitación de  $c\text{-ZrO}_2$ , la cual puede incorporar una mayor cantidad de tierras raras, La y Gd, en solución solida en comparación con las  $m\text{-ZrO}_2$  y  $t\text{-ZrO}_2$  [13], [36]. La  $t\text{-ZrO}_2$ , la cual es una fase estable en altas temperaturas, aparece como una fase que no está en equilibrio, debido a trazas de  $t\text{-ZrO}_2$  que no se alcanzó a transformar a  $m\text{-ZrO}_2$  durante el enfriamiento.

Tabla 5. Composición química de zirconias observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.

Sistema	Zr	La	Gd
	% at.		
LZO	100	0.00	0.00
LGZO25	98.80	1.04	3.14
LGZO50	94.20	1.44	4.34
LGZO75	90.13	1.18	8.68
GZO	91.20	0.00	8.79

La Tabla 6 muestra las composiciones químicas de las fases de apatitas reprecipitadas, se puede observar el contenido de los principales cationes que presenta la apatita, Al, Si, Ca, Zr, La y Gd. Para esta interacción, las apatitas reprecipitadas de los sistemas ricos en La (LZO y LGZO25) y el intermedio de LGZO50 presentan una mayor cantidad de cationes de tierra rara en solución solida en comparación con el GZO. Por otro lado, se observa que los contenidos de Si permanecen casi constantes, mientras que el Al no está presente en las apatitas reprecipitadas de LZO y LGZO25.

Tabla 6. Composición química de apatitas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.

### Capítulo 3

Sistema	Al	Si	Ca	Zr	La	Gd
	% at.					
LZO	0.00	28.29	8.72	16.92	46.08	0.00
LGZO25	0.00	32.78	8.18	8.69	36.58	13.77
LGZO50	8.12	31.30	5.79	33.79	6.51	14.49
LGZO75	2.92	22.41	4.75	30.11	8.76	31.06
GZO	5.18	28.10	5.38	17.12	0.00	4.22

La Tabla 7 muestra las composiciones de las fases garnets ((Ca, Mg)<sub>3</sub>(Zr, Ti, RE)<sub>2</sub>(Al, Fe, Si)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) observadas en la región de reacción de los zirconatos de LZO, LGZO25 y LGZO50 [10], [13], [50]. los garnets, fase de cristalización reactiva, presentan una gran cantidad de cationes en solución sólida. Además, se observó que esta fase reprecipita preferencialmente en la parte superior de la región de infiltración de los zirconatos infiltrados. Esta fase es promovida por el catión de La<sup>3+</sup>, puesto que no se observó su presencia en la región de reacción de LGZO75 y GZO.

Tabla 7. Composición química de G observados en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.

Sistema	Fe	Mg	Al	Si	Ca	Zr	La	Ti	Gd
	% at.								
LZO	11.28	3.15	7.05	26.15	1.91	24.55	24.55	25.93	0.00
LGZO25	9.27	2.90	8.39	27.96	2.24	12.07	23.16	9.25	4.76
LGZO50	8.31	1.25	9.02	28.34	2.35	10.31	18.87	16.35	5.20

La Tabla 8 muestra las composiciones químicas de la fase An medidas por EDS puntual. Esta fase es un producto de reacción intrínseco, es decir que se compone principalmente de elementos contenido en la CV. Se puede apreciar que es una fase rica en Al y Si [36]. Adicionalmente, se ha reportado que esta fase reprecipita cuando se tiene un alto contenido de Al y Ti en la ceniza fundida; el Al actúa como estabilizador de la fase, y el Ti como agente de nucleación en donde cristaliza la An [10]. Se observa también que el contenido de Al de la An reprecipitada de la interacción entre LZO y CV de Eyjafjallajökull, es mayor en comparación con

### Capítulo 3

los LGZO ricos en Gd. Diversos trabajos han reportado la formación de la fase An en la parte inferior de la zona de reacción, justo en la interfase entre el material de barrera térmica y la región de infiltración [70].

Tabla 8. Composición química de Ans observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.

Sistema	Al	Si	Ca
	% at.		
LZO	43.47	38.08	18.46
LGZO25	25.37	59.63	15.01
LGZO50	36.74	51.68	11.58
LGZO75	27.90	61.63	10.47

La Tabla 9 muestra la composición de las fases de espinela ((Fe, Mg)Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), productos de cristalización intrínseca, reprecipitadas de los cerámicos de LGZO infiltrados. Se puede observar la presencia de Fe, Mg y Al, característicos de la fase espinela [10]. Se ha reportado que, en las Sps, el Fe puede ocupar o sustituir sitios ocupados por el Mg [81].

Tabla 9. Composición química de espinelas observadas en la zona de reacción de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Eyjafjallajökull.

Sistema	Fe	Mg	Al
	% at.		
LZO	24.25	31.73	44.01
LGZO25	25.07	29.10	45.83
LGZO50	27.58	29.34	43.08
LGZO75	25.93	28.01	46.06
GZO	24.75	28.18	47.07

La Figura 27 muestra los patrones de DRXIR, de las muestras de LGZO25 y GZO, tomados en función de la profundidad de infiltración. En el LGZO25, Figura 27(a), se pueden observar

### Capítulo 3

picos de difracción característicos de fases de  $m\text{-ZrO}_2$  (ISCD 157403),  $t\text{-ZrO}_2$  (ISCD 157619), Ap (ISCD 240642), G (ISCD 170162) [82], Sp (ISCD 75375) [83] y An (ISCD 86322) [84]. La fase de  $m\text{-ZrO}_2$  pertenece al grupo espacial P121/c1 y presenta sus picos de difracción principales en  $2\theta$  de  $28.33^\circ$  y  $31.48^\circ$ , los cuales corresponden a los planos de difracción  $(11\bar{1})$  y  $(111)$ . La fase de  $t\text{-ZrO}_2$  pertenece al grupo espacial P42/nmc y posee un pico principal en  $2\theta$  de  $29.68^\circ$ , que corresponde al plano de difracción  $(011)$ . La Ap pertenece al grupo espacial P63/m y presenta dos picos principales en  $2\theta$  de  $25.63^\circ$  y  $31.33^\circ$ , los cuales corresponden a los planos de difracción  $(121)$  y  $(122)$ . La fase G pertenece al grupo espacial  $Ia\bar{3}d$  y presenta un pico de difracción principal en  $2\theta$  de  $31^\circ$ , el cual corresponde al plano de difracción  $(024)$ . La Sp pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y presenta un pico de difracción principal en  $2\theta$  de  $46.32^\circ$ , el cual corresponde al plano de difracción  $(044)$ . La An pertenece al grupo espacial  $P\bar{1}$  y presenta un pico de difracción principal en  $2\theta$  de  $31.15^\circ$ , el cual corresponde al plano de difracción  $(024)$ .

Se puede observar que a bajas profundidades de infiltración los patrones de DRXIR poseen, principalmente, picos correspondientes a las fases de  $m\text{-ZrO}_2$  y G, indicando una presencia mayoritaria de estas fases en la zona Z1, Figura 25(b). Pero, conforme incrementa la profundidad de infiltración, Zona Z2, estos picos disminuyen su intensidad y a su vez aumenta la intensidad de los picos de las fases de  $t\text{-ZrO}_2$ , An y Sp.

En la Figura 27(b) se puede observar la presencia de fases de  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ ; la cual pertenece al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y presenta sus picos de difracción principales en  $2\theta$  de  $30.28^\circ$  y  $50.23^\circ$ , que corresponden a los planos de difracción  $(111)$  y  $(022)$ ; Sp y Ap. Se observa, preferentemente, que a bajas profundidades de infiltración las fases de Ap,  $m\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$ ; sin embargo, conforme incrementa la profundidad de infiltración los picos de Ap,  $m\text{-ZrO}_2$  disminuyen en intensidad. En contraste, los picos principales de las fases de  $c\text{-ZrO}_2$  y Sp aumentan progresivamente.

La parte inferior, En la Figura 27(a, b), muestra los espectros de DRXIR de los cerámicos infiltrados, marcando el fin de la región de infiltración. En ambos casos, LGZO25 y LGZO50, presentan los picos de difracción característicos de la fase pirocloro, observados a  $28.62$ ,  $33.14$ ,

36.19, 47.60, 56.49 y 59.23 ° en  $2\theta$ , los cuales corresponden a la difracción de los planos (222), (400), (331), (440), (622) y (444), respectivamente. Como se discutió previamente, Figura 16.

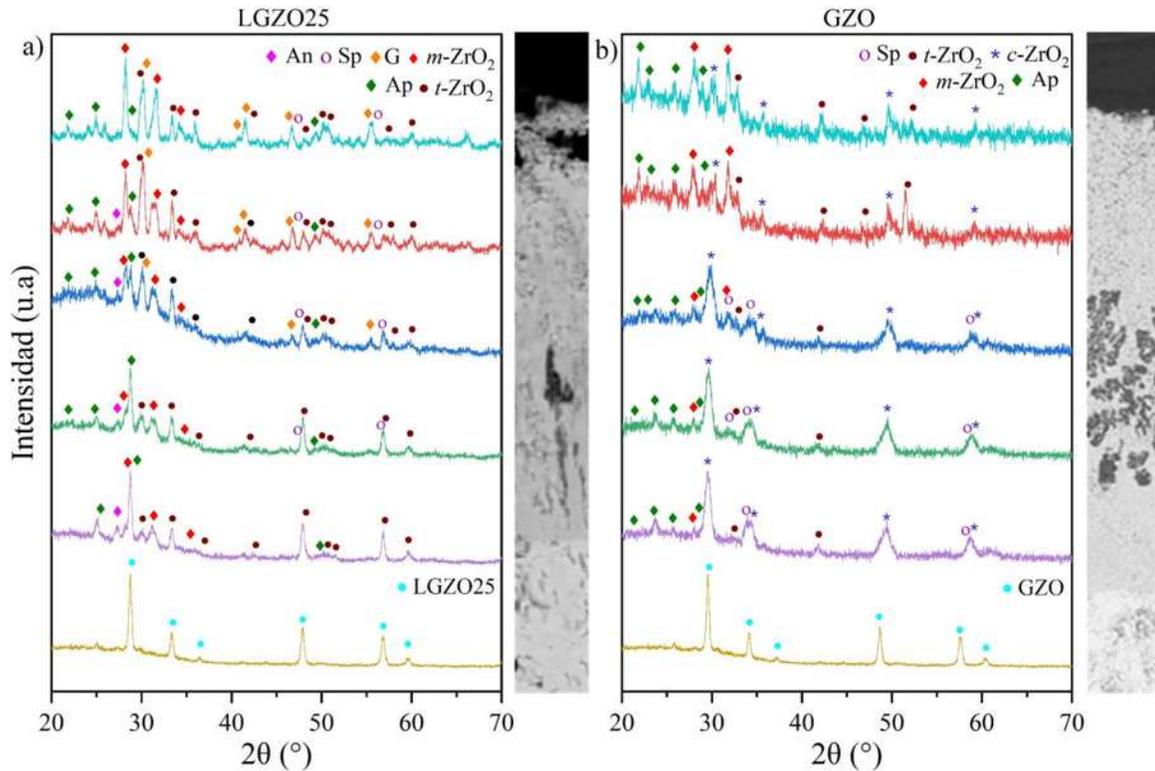


Figura 27. Patrones de DRXIR y fases identificadas en función de la profundidad de infiltración de muestras infiltradas con CV de Eyjafjallajökull en muestras de (a, b) LGZO25 y GZO, respectivamente.

La Figura 28(a-e) muestra los espectros Raman en función de la profundidad de cada cerámico infiltrado con CV de Eyjafjallajökull. Se observan modos vibracionales característicos a fases reprecipitadas de  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ , Ap, G, Sp y An. Por lo tanto; para cada cerámico infiltrado, la presencia de estas bandas revela la distribución de estas fases en la región de infiltración. Las bandas observadas en  $190\text{ cm}^{-1}$  y  $484\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a modos normales de vibración de la  $m\text{-ZrO}_2$ , estas bandas se observan preferentemente a bajas profundidades de infiltración en la región de reacción de los cerámicos: LZO, LGZO25 y LGZO50; como se observa en Figura 28(a-c).

### Capítulo 3

La fase de *t*-ZrO<sub>2</sub> presenta bandas centradas en 292 y 324 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas son más notorias a mayores profundidades de infiltración y están presentes en todos los cerámicos infiltrados, LZO, LGZO25, LGZO50, LGZO75 y GZO. La *c*-ZrO<sub>2</sub> presenta una banda ancha alrededor de 670 cm<sup>-1</sup> [79]. Esta banda ancha aparece preferentemente en la zona Z2, Figura 25, de los cerámicos con alto contenido de Gd, LGZO50, LGZO75 y GZO.

Las bandas entre 450 y 815-1000 cm<sup>-1</sup> se asocian a la fase G. La banda en 450 cm<sup>-1</sup> se asocia a los movimientos de tipo doblez del tetraedro de silicio, SiO<sub>4</sub>, mientras que los modos entre 815-1000 cm<sup>-1</sup> se asocian a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de estos tetraedros [85]. Estas bandas se observan en los cerámicos ricos en lantano, LZO, LGZO25 y LGZO50; y aparecen a bajas profundidades de infiltración; zona Z1, Figura 25(a-c). Es decir que la fase G precipita junto con fases de tipo *m*-ZrO<sub>2</sub>. Adicionalmente, esta fase no se observó en cerámicos con alto contenido de gadolinio, LGZO75 y GZO.

Las bandas observadas en 503 cm<sup>-1</sup> y 770 cm<sup>-1</sup> corresponden a la fase An; la cual ha reportado que frecuentemente reprecipita en GZO infiltrado [80]. Se puede observar que esta fase no está presente en el cerámico de LZO infiltrado. Sin embargo; para esta ceniza, se puede observar la presencia de estas bandas en composiciones intermedias, LGZO25, LGZO50 y LGZO75. En general, La fase de Sp presenta cinco modos normales de vibración [86]. Sin embargo, los modos de vibración de mayor intensidad son el E<sub>g</sub> y el A<sub>1g</sub>. Se ha reportado que el modo E<sub>g</sub> se presenta alrededor de los 400 cm<sup>-1</sup> y que existe una buena correlación entre la posición de la banda que corresponde al modo de vibración E<sub>g</sub> con el tamaño de radio catiónico, Fe (0.62 Å) y Mg (0.58 Å) [86]; desplazándose ligeramente a números de onda mayores cuando el radio del catión disminuye. El modo E<sub>g</sub> se ha asignado a movimientos de doblamiento simétrico de los átomos de oxígeno que rodean los cationes de Fe o Mg [81], [86]. Por otro lado; la banda alrededor de 800 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de vibración A<sub>1g</sub>, el cual se asocia a movimientos vibratoriales de tipo estiramiento de los grupos AlO<sub>4</sub> de los enlaces Al-O [81], [87], [88]. Las bandas de esta fase se pueden observar a profundidades intermedias de las zonas Z2, Figura 25(a-e), de las regiones de infiltración de todos los cerámicos infiltrados.

Por último, la banda alrededor de 864 cm<sup>-1</sup> corresponde a los modos de vibración de tipo estiramiento del enlace Si-O del tetraedro, SiO<sub>4</sub>, de la fase de Ap [36]. La presencia de esta banda

### Capítulo 3

indica la presencia de la fase apatita a lo largo de la región de infiltración y se observa en las zonas Z2 y Z3, Figura 25(a-e), de todos los cerámicos.

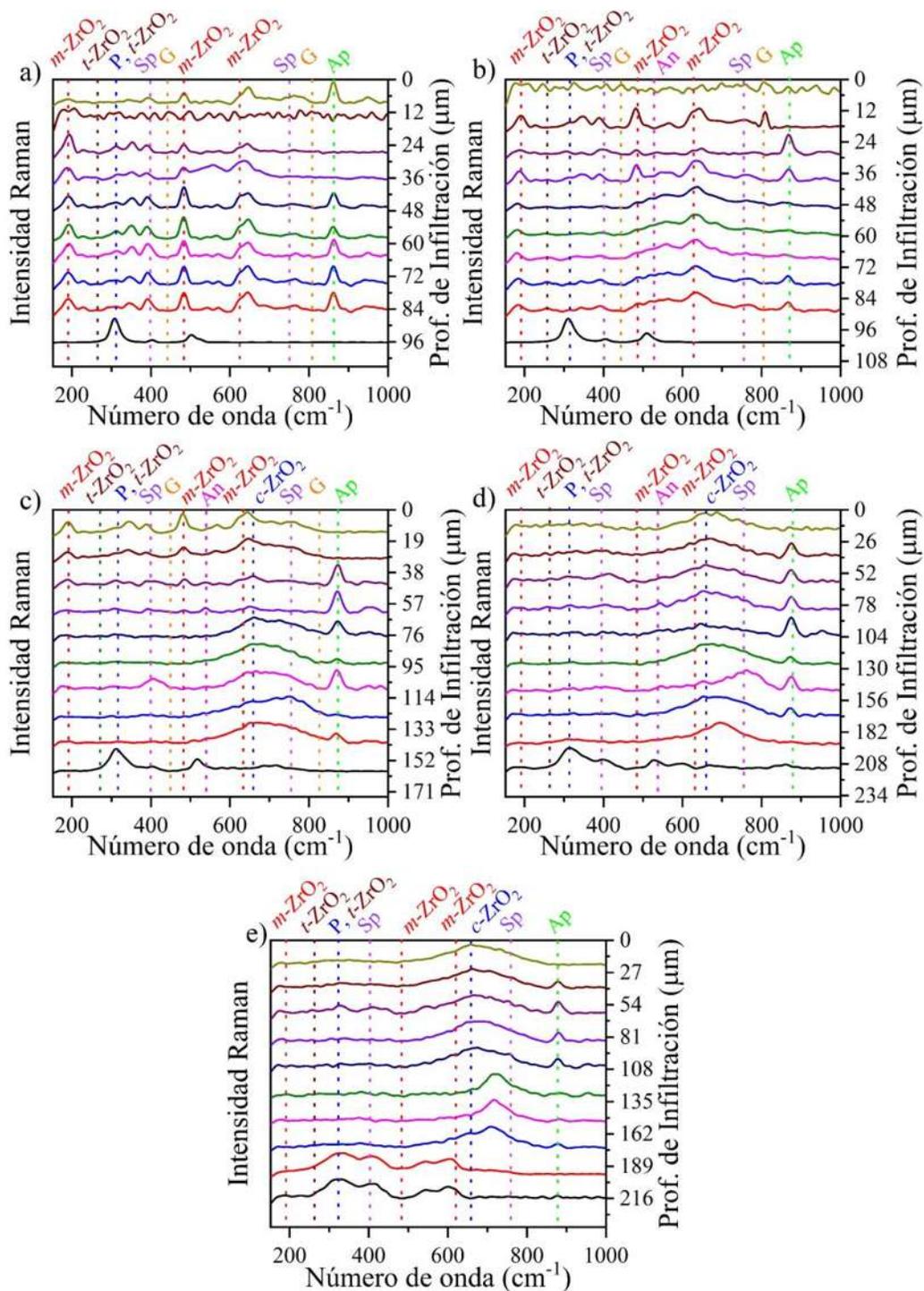


Figura 28. Espectros Raman, en función de la profundidad, de la sección transversal de muestras infiltradas con CV de Eyjafjallajökull de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO.

### 3.6. Cerámicos infiltrados con cenizas volcánicas de Popocatepetl

La Figura 29(a-e) muestra imágenes de MEB de la sección transversal de los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Popocatepetl. Para cada cerámico infiltrado; se puede apreciar la microestructura, la distribución de las fases reprecipitadas y la profundidad de infiltración. En la parte superior e inferior de cada micrografía se aprecia la ceniza volcánica solidificada y el cerámico infiltrado, respectivamente. La región de infiltración de los cerámicos presenta variaciones en función tanto de la profundidad de infiltración como de la fracción molar de Gd del cerámico infiltrado. Se pueden observar, dado el caso, diversas zonas de reacción; Z1, Z2 y Z3. Estas zonas de reacción muestran diferentes tipos y distribuciones de fases observadas a rangos de profundidad de infiltración particulares. En general, Z1, Z2 y Z3 corresponden a zonas donde se precipitan *m, t, c*-ZrO<sub>2</sub>; Ap y *m, t*-ZrO<sub>2</sub>; Sp, Ap, *m, t, c*-ZrO<sub>2</sub>; respectivamente.

Los cerámicos de LZO, LGZO25, LGZO50 y LGZO75, exhiben dos zonas de reacción, Z1 y Z2. En Z1, se observan fases globulares, las cuales corresponden a fases de *m, t*-ZrO<sub>2</sub>. Por otro lado; en Z2, se observa una mezcla de fases globulares, *m, t*-ZrO<sub>2</sub>, y tipo aguja, Ap [10], [13], [36] reprecipitando en conjunto formando una densa capa justo por encima de los cerámicos infiltrados. No obstante, las fases de zirconia reprecipitada; para los cerámicos de LZO, LGZO25, LGZO50 y LGZO75; varía en función de la fracción molar de Gd. Por ejemplo, se ha reportado que el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proveniente del LZO, disuelto en la ceniza fundida fomenta la reprecipitación de *m*-ZrO<sub>2</sub> [72]. Mientras que el Gd<sup>3+</sup>, proveniente del GZO disuelto, fomenta la precipitación de fases de *t*-ZrO<sub>2</sub> y *c*-ZrO<sub>2</sub> [89]. Por otro lado, El GZO infiltrado presenta una zona adicional, Z3. En esta zona se aprecia fase Sp embebida [10], [11], [50].

La Figura 29(f) muestra la profundidad de infiltración en función de la fracción molar de Gd de los cerámicos de LGZO infiltrados, se puede apreciar que el LZO presenta la menor profundidad de infiltración, 41 μm, en tanto que el GZO exhibe la mayor profundidad de infiltración, 91 μm. Además, se aprecia que conforme incrementa la fracción molar la profundidad de infiltración incrementa gradualmente. Lo anterior se debe a la morfología y la distribución de las fases reprecipitadas en la región de infiltración.

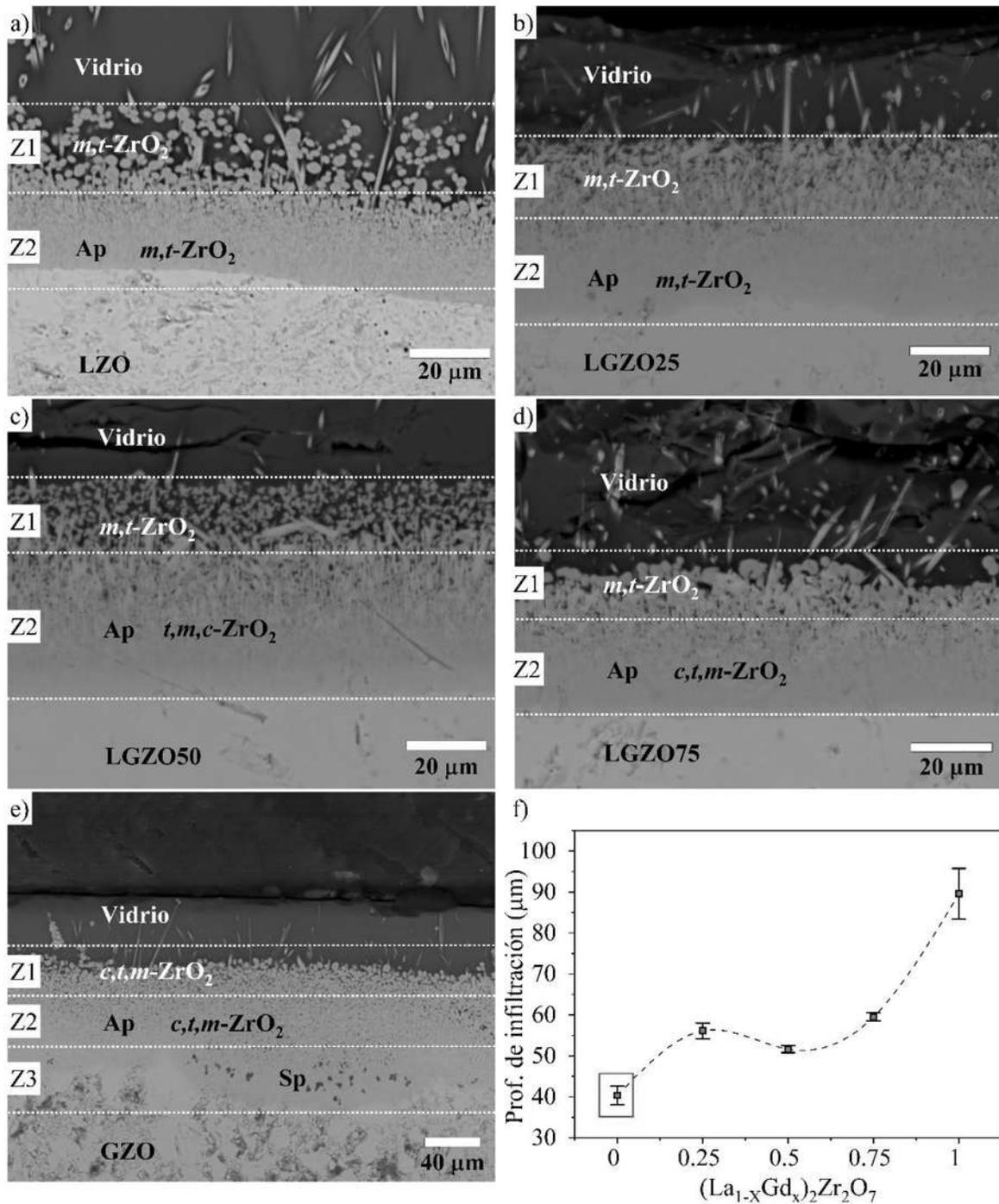


Figura 29. Imágenes de MEB de las secciones transversales de los cerámicos de (a) LZO, (b) LGZO25, (c) LGZO50, (d) LGZO75 y (e) GZO infiltrados con CV de Popocatepetl; (f) Profundidad de infiltración en función de la fracción molar (contenido de  $\text{Gd}^{3+}$ ).

Para esta interacción, cerámicos de LGZO con CV de Popocatepetl; El LZO presento la mayor resistencia a la infiltración, presentando una profundidad de infiltración de

aproximadamente 41  $\mu\text{m}$ , Figura 29(f). En este caso, se muestra un análisis correlativo de la sección transversal del LZO infiltrado.

La Figura 30(a) muestra una imagen de MEB magnificada de la región de reacción del LZO infiltrado, Figura 29(a). Se puede apreciar en gran detalle las fases de  $m\text{-ZrO}_2$  y Ap, previamente discutidas. Los mapeos EDS de los principales elementos involucrados en la interacción, Figura 30(b), revelan la distribución de Si, Ca, Al, La y Zr en la región de infiltración. Se observa que el Si y el Ca se encuentran, preferiblemente, en la zona de la CV solidificada, vidrio, y alcanzan una profundidad de infiltración de 41  $\mu\text{m}$ ; el Al se encuentra principalmente en el vidrio y en la zona amorfa de Z1 en la región de infiltración. El La se encuentra principalmente disuelto en el vidrio de la zona Z1, en el cerámico y en la zona Z2; no obstante, se observa también su presencia en la fase tipo aguja, Ap, que crecen desde Z1 hacia el vidrio. Por último, el Zr se encuentra en el cerámico, en la zona Z2 y en las fases globulares,  $m\text{-ZrO}_2$ , embebidas en el vidrio de la zona Z1.

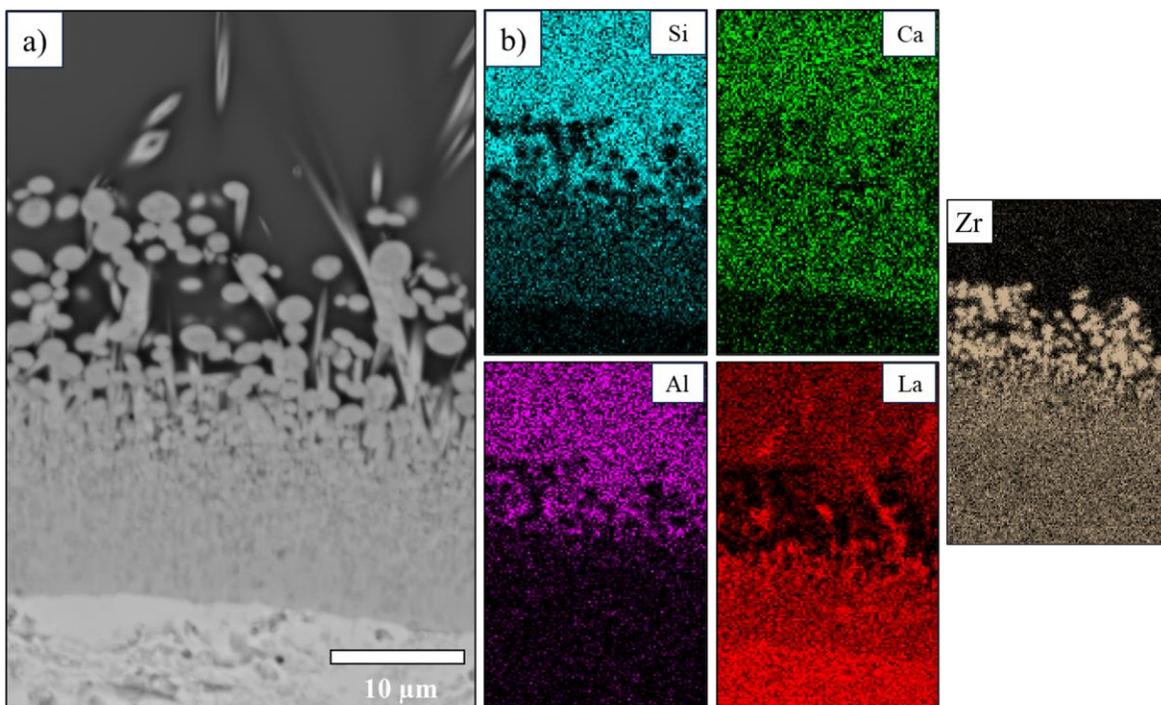


Figura 30. Imagen de MEB de la sección transversal de LZO infiltrado con CV de Popocatepetl. (b) Mapeos elementales de los principales cationes involucrados.

### Capítulo 3

La Figura 31(a-h) muestra imágenes correlativas de MFA de la morfología de la región de reacción mostrada en la Figura 30(a). Se puede apreciar que las fases reprecipitadas sobresalen de la CV solidificada, que es donde se encuentran embebidas. Las fases con morfología tipo aguja, Figura 31(a, c, e), corresponden a Ap reprecipitadas. Las fases con morfología globular, Figura 31(b, d), son de  $m\text{-ZrO}_2$ . En tanto que Figura 31(f, g, h) muestran la morfología de la zona Z2, la cual presenta una mezcla de fases de Ap y  $m\text{-ZrO}_2$ . Cabe resaltar que la Figura 31(h) muestra la parte inferior que corresponde al cerámico de LZO.

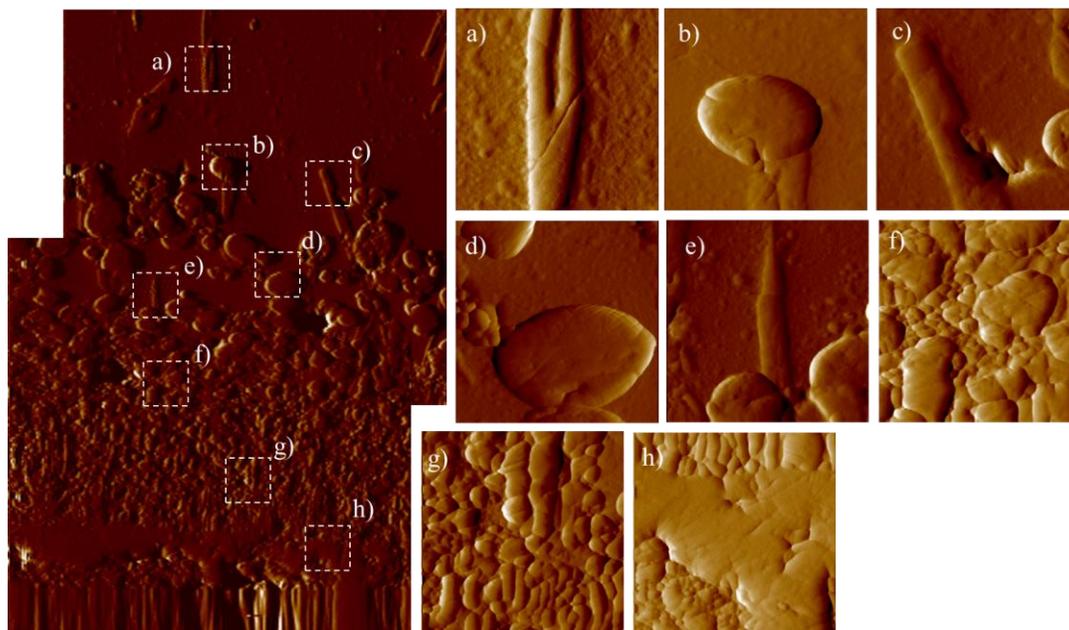


Figura 31. imágenes de MFA de la sección transversal de LZO infiltrada con CV de Popocatepetl. Se observa la morfología de fases reprecipitadas de (a, c, e, f, g) Ap, (b, d, f, g)  $m\text{-ZrO}_2$  y (h) cerámico de LZO.

Las propiedades mecánicas, mapas de contorno del módulo de elasticidad reducido (Er) y H, de las fases reprecipitadas de  $m\text{-ZrO}_2$  (Z1), y mezclas de Ap y  $m\text{-ZrO}_2$  (Z2), en la región de infiltración; Figura 32(a-d), la cual muestra micrografías de 5  $\mu\text{m}$  tomadas por MFA; varían dependiendo del tipo de fase reprecipitada y de la profundidad de infiltración. La Figura 32(a) muestra la morfología de una  $m\text{-ZrO}_2$ , con tamaño aproximado de 3  $\mu\text{m}$ , embebida justo entre la interfase de la zona Z1 y el vidrio. Los mapas de contorno de Er y H de la  $m\text{-ZrO}_2$  embebida presenta valores de alrededor de 184 GPa y 12.5 GPa, respectivamente. En tanto que el vidrio circundante presenta un Er y H de 88 GPa y 7.7 GPa, respectivamente.

### Capítulo 3

En la Figura 32(b) se observa la morfología de una  $m\text{-ZrO}_2$  embebida, en la matriz vítrea, a una profundidad de infiltración de 28  $\mu\text{m}$ , Z1. Se puede observar que presenta un Er y H de aproximadamente 180 GPa y 12.5 GPa, respectivamente. Similar al caso anterior, se aprecia que la matriz vítrea en donde se encuentra embebida presenta valores menores de Er y H. Estos valores de Er y H están en concordancia con los valores reportados en la literatura para la  $m\text{-ZrO}_2$ , 190-199 GPa y 11.57 GPa, respectivamente [25], [90]. Por otro lado, la Figura 32(c, d) muestra morfologías de la zona Z2, ver Figura 29(a), la cual se caracteriza por tener tanto fases de tipo Ap como  $m\text{-ZrO}_2$  densamente empaquetadas. En ambos casos, se aprecia que los mapas de contorno de las propiedades mecánicas varían considerablemente. Para el caso de la zona Z2 que se encuentra a una profundidad de infiltración de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , Figura 32(c), se observa una gran variación tanto del Er como de H presentando valores máximos-mínimos de entre 180-100 GPa y 13.9-3.5 GPa, respectivamente. De igual forma, en el caso de la zona Z2 que se encuentra a una profundidad de infiltración de aproximadamente 53  $\mu\text{m}$ , Figura 32(d), se puede apreciar una gran variación del Er y H, presentando valores máximos-mínimos de entre 180-100 GPa y 13.9-3.5 GPa, respectivamente.

La Figura 33(a-c, d) muestra las propiedades mecánicas de las fases de Aps reprecipitadas y de la interfaz entre la región de reacción y el LZO infiltrado. Los mapas de contorno mostrados muestran la variación de H y Er, tanto de las Aps embebidas como de la matriz vítrea. Se puede apreciar que las Ap varían considerablemente en los valores de Er y H en función de la profundidad de infiltración. Lo anterior se debe a las variaciones de composición de las Aps [10], [13], [36] y a la complejidad de la reacción de reprecipitación debido a la gran cantidad de cationes involucrados ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.) en el proceso y los gradientes químicos y térmicos presentes al momento de la reprecipitación de las Aps. No obstante, se puede observar que la Ap que reprecipita en la zona vítrea, Figura 33(a), presenta valores de Er y H de 146 GPa y 14 GPa, respectivamente. En tanto que las Aps, Figura 33(b, c), a mayor profundidad de infiltración presentan valores de Er y H de entre 100-120 GPa y 8-11 GPa, aproximadamente.

Por último, la Figura 33(d) muestra dos regiones en donde los valores de Er y H varían dramáticamente, dado que en esta zona en particular se tiene la interfaz entre el cerámico y la región de infiltración. En la parte superior se observa la morfología densamente empaquetada de

### Capítulo 3

Ap y  $m\text{-ZrO}_2$ , se aprecia que posee un Er y H muy altos, 220 GPa y 17 GPa, en comparación con las demás fases y regiones. Esta tendencia en el incremento de las propiedades mecánicas es muy similar a lo reportado por Steinberg *et al*, quienes reportaron el Er y H; con valores de 180 GPa y 15 GPa, respectivamente; de la interfaz de un RBT de GZO infiltrado [91].

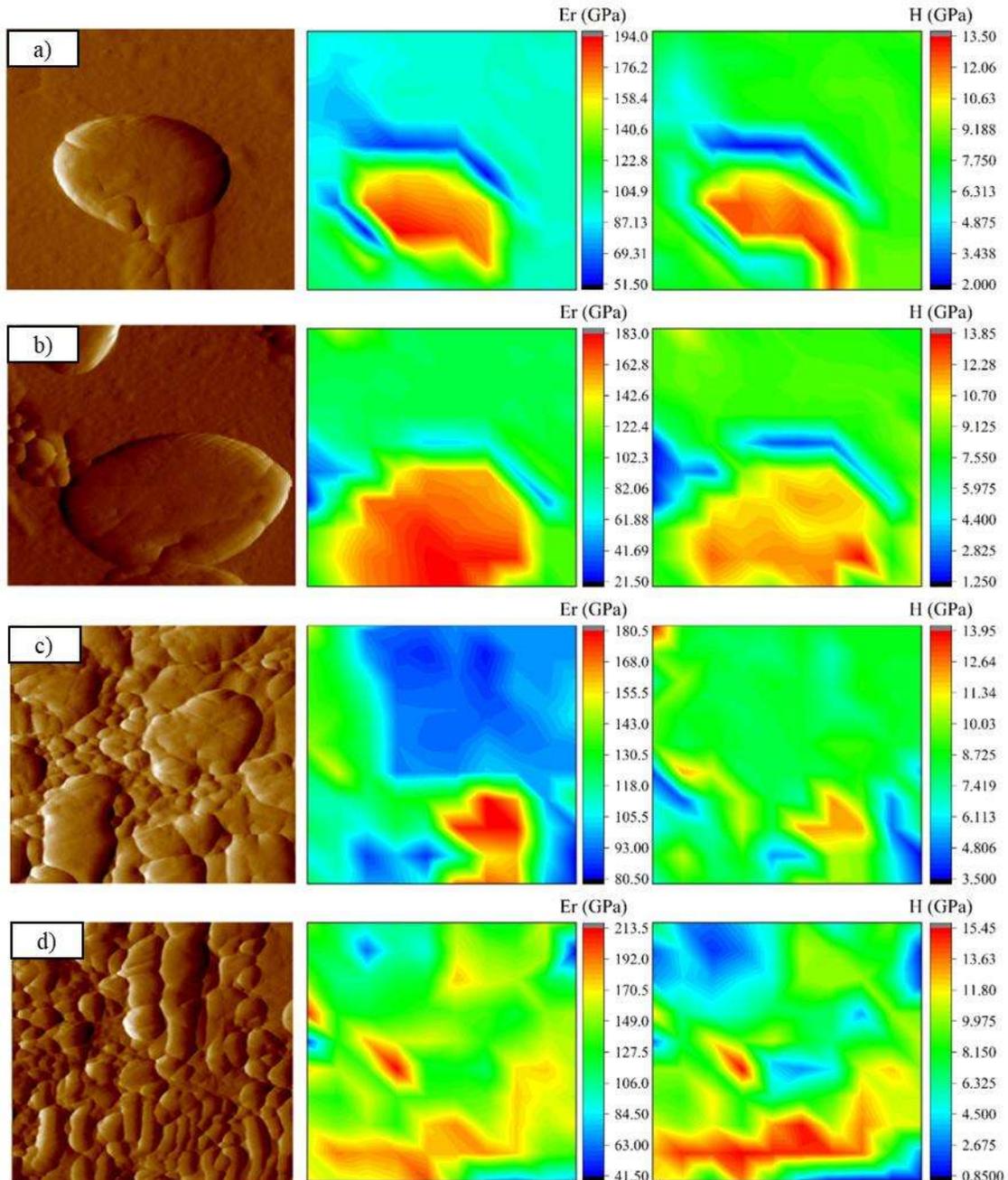


Figura 32. Mapa de contorno de módulo de elasticidad y dureza de fases reprecipitadas (ver Figura 31) de (a, b)  $m\text{-ZrO}_2$ , (c, d) Ap y  $m\text{-ZrO}_2$ .

### Capítulo 3

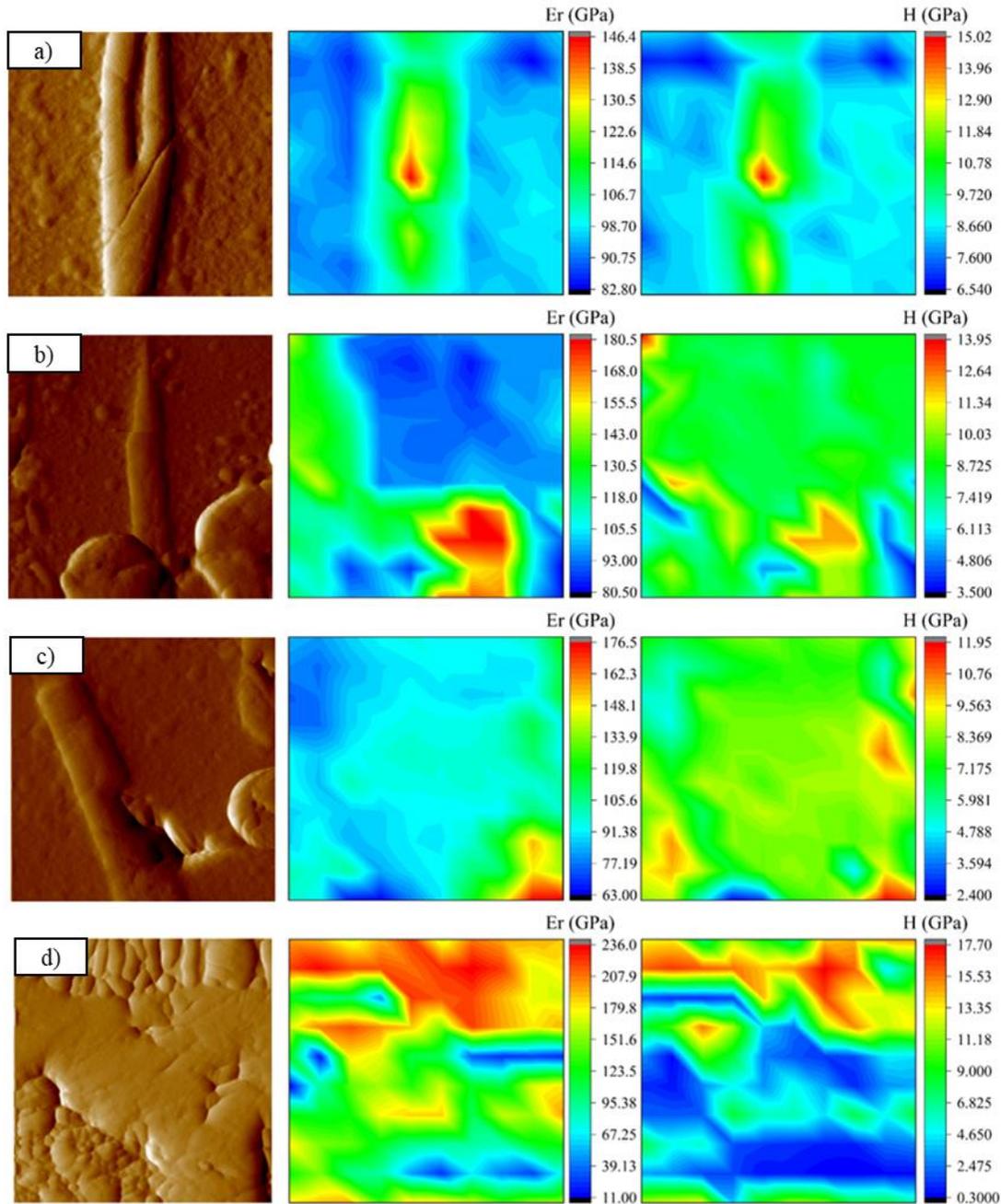


Figura 33. Mapa de contorno de módulo de elasticidad y dureza de fases reprecipitadas (ver Figura 31) de (a, b, c) Ap y (d) LZO.

Las propiedades mecánicas de las fases reprecipitadas y de las zonas densas de la región de reacción, Figura 34, revela la variación del Er y H en función de la profundidad de infiltración. Se aprecia que las  $m\text{-ZrO}_2$  embebidas en el vidrio (Z2), en general, presentan Er similares, alrededor de 175 GPa. En tanto que las Aps, embebidas en el vidrio (Z2), presentan Er de entre

### Capítulo 3

100-130 GPa. La Ap reprecipitada justo en la interfase de la superficie, 7  $\mu\text{m}$  de profundidad de infiltración, presenta un valor mayor de Er, 145 GPa. Por otro lado, la H sigue una tendencia similar al Er de las fases reprecipitadas. No obstante, la Ap reprecipitada a 7  $\mu\text{m}$  de profundidad de infiltración se desvía de la tendencia, en comparación con las otras Aps reprecipitadas, presentando valores de H de hasta 15 GPa. En cuanto a las medidas tomadas en las zonas Z1, se observa un incremento gradual tanto del Er como de la H cuando la profundidad de infiltración se incrementa. Finalmente, el Er y H medido en la interfaz entre el LZO y la zona Z2 presenta valores de 245 GPa y 15 GPa, respectivamente. Estos valores tan altos se deben a que a esta profundidad se encuentran el LZO y el frente de reacción donde cristalizan Ap, *m*-ZrO<sub>2</sub> densamente empaquetadas [91].

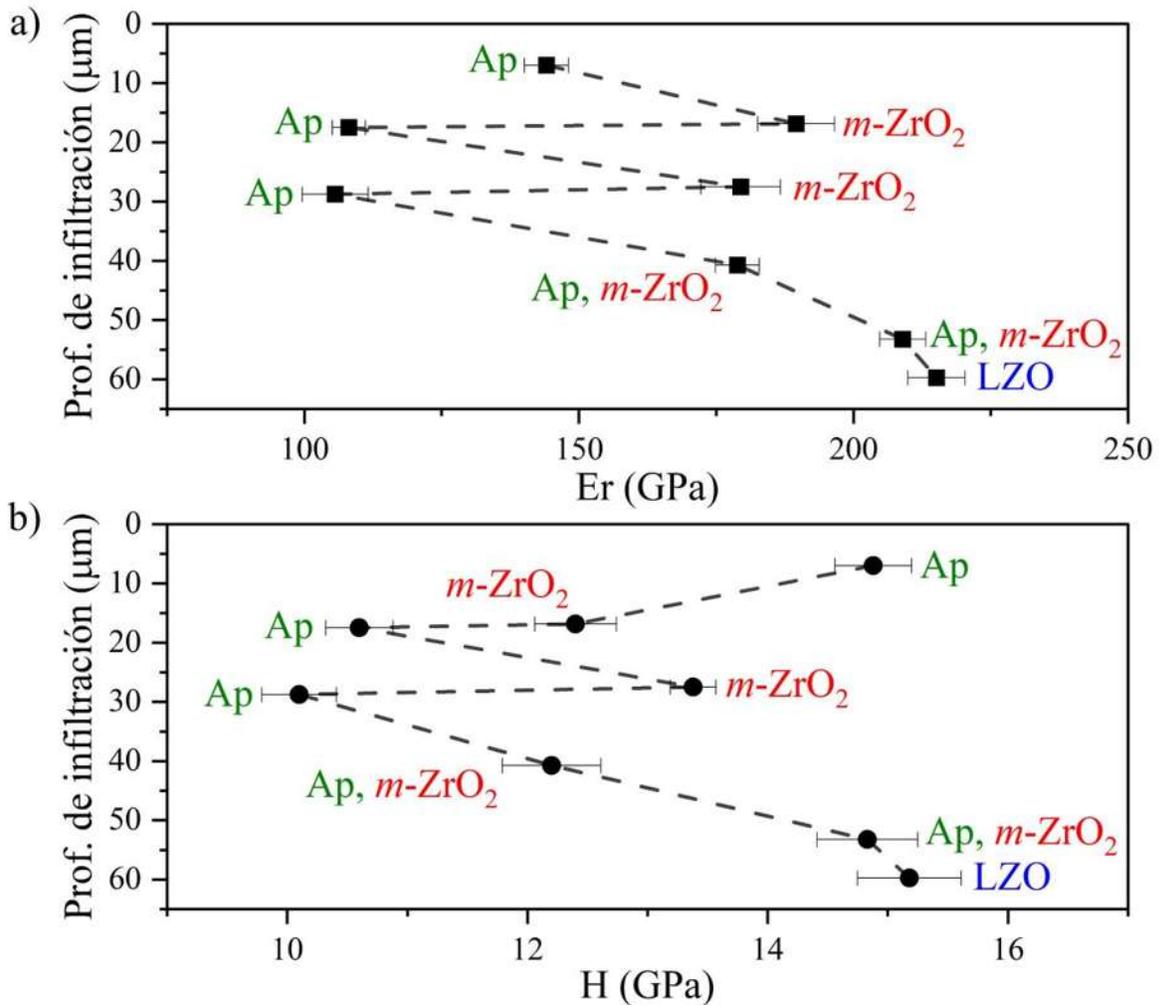


Figura 34. Propiedades mecánicas de fases reprecipitadas en la región de infiltración de LZO, infiltrado con CV del Popocatepetl. (a) Modulo de elasticidad y (b) dureza.

Para identificar las fases reprecipitadas, se realizó DRXIR en función de la profundidad de infiltración sobre muestra de LZO infiltrada con CV de Popocatepetl, como se muestra en Figura 35(a-c). La Figura 35(a) muestra la microestructura de la sección transversal de la muestra de LZO infiltrada, la cual exhibe la morfología de los productos de reacción reprecipitados a lo largo de la región de reacción. La Figura 35(b) muestra los correspondientes patrones de DRXIR y las fases identificadas mediante refinamiento Rietveld a diferentes profundidades de infiltración. La línea gris punteada y naranja, denominadas  $Y_{Obs}$  e  $Y_{Calc}$ , son los patrones de DRXIR y sus ajustes Rietveld calculados, respectivamente; mientras que las líneas en color representan las fases reprecipitadas identificadas y ajustadas. La línea cian, observada en los patrones de difracción de

### Capítulo 3

la región de reacción y en la parte inferior, corresponde al ajuste Rietveld del cerámico de LZO. Figura 35(c) muestra los porcentajes de fase, obtenidos de los refinamientos Rietveld para cada patrón de DRXIR, como función de la profundidad de infiltración. La fase de  $m\text{-ZrO}_2$  (ISCD 157403) reprecipita en mayor cantidad a lo largo de la región de reacción, alrededor del 33%. Se puede observar que conforme incrementa la profundidad de infiltración, Z2, la fase de  $m\text{-ZrO}_2$  decrece de 33 % a 8 %, pero la fase de Ap (ISCD 240642) incrementan de 12 % a 26 %; confirmando la presencia de una densa capa de Ap justo sobre el LZO. Sin embargo, la fase de LZO puede ser observada, con 57 % en cantidad de fase, a lo largo de toda la región de infiltración. Usando el diagrama de fases de los óxidos precursores del LZO,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  [71]. Se plantea la siguiente hipótesis, con el fin de explicar la presencia de LZO en las regiones de infiltración Z1 y Z2. Durante el proceso de infiltración de la fracción líquida de la CV se lleva a cabo la gradual disolución de LZO, este líquido fundido penetra a través de los canales de infiltración del interfaz cerámico/CV fundida, el cerámico empieza a disolverse en el líquido y posteriormente regiones aisladas del cerámico, que se disuelve, quedan inmersas. La superficie de estas partículas de LZO inmersas en la fase líquida empiezan a perder sus cationes de  $\text{La}^{3+}$ , generando a la temperatura de infiltración, 1250 °C, una capa de  $t\text{-ZrO}_2$  la cual a su vez se empieza a perder sus cationes de  $\text{La}^{3+}$  debido al gradiente de difusión desde el interior de la partícula hacia la fase líquida, y transformando su capa más externa en  $m\text{-ZrO}_2$  [71], [92]. Consecuentemente, la partícula inicial de LZO queda encapsulada en una capa de  $t\text{-ZrO}_2$ , las cuales a su vez están encapsuladas en una capa de  $m\text{-ZrO}_2$ . Posteriormente, durante la etapa de enfriamiento ( $T < 1000$  °C) la fase de  $t\text{-ZrO}_2$  se transforma a fase  $m\text{-ZrO}_2$ . Conforme se enfría queda embebido en la fase vítrea  $m\text{-ZrO}_2$  en toda la región de reacción, y en cuyo interior se encuentran nano cristales de LZO.

### Capítulo 3

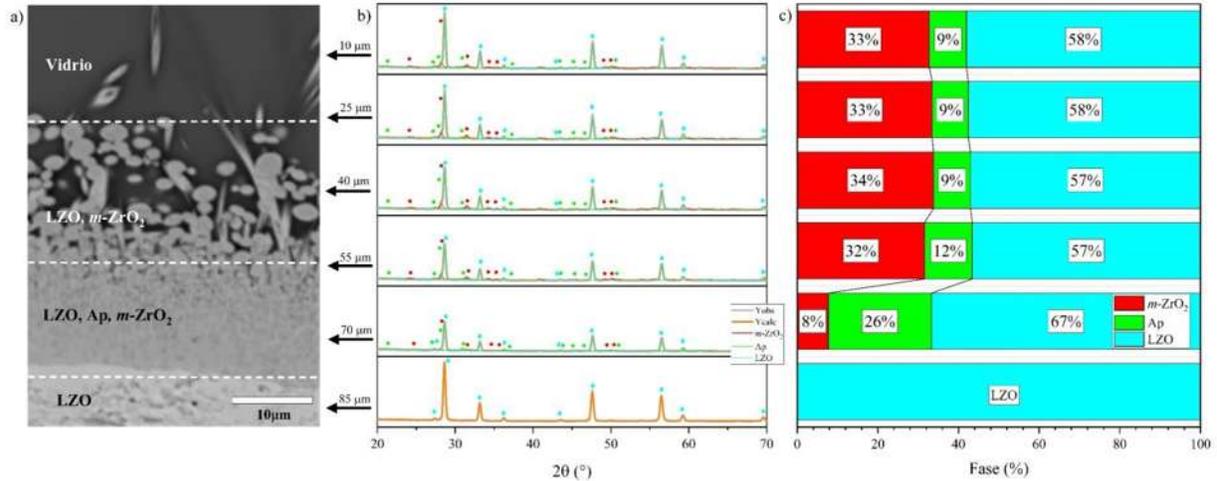


Figura 35. Fases identificadas en LZO infiltrado con CV de Popocatepetl. (a) Imagen MEB de la sección transversal de la muestra, (b) Patrones GIXRD en función de la profundidad de infiltración y (c) cantidades de fase obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

Las imágenes obtenidas mediante EBSD de la región de infiltración del LZO se muestran en la Figura 36. La Figura 36(a) muestra una imagen de MEB de las zonas Z1, Z2 y LZO previamente discutidas. La imagen de bandas de contraste de la región de infiltración se muestra en la Figura 36(b), se pueden identificar los microcristales de las fases de pirocloro (LZO), *m*-ZrO<sub>2</sub> y Ap. La escala de grises de las bandas de contraste es generada por diferencias en la variación en la intensidad de la señal de electrones retrodispersados, la cual varía con las orientaciones cristalográficas [93]. De esta forma, las variaciones en la escala de grises sugieren cambios de las orientaciones cristalográficas de las fases observadas. La fase pirocloro mostrada en la parte inferior, muestra granos de tamaños de entre 3-4 μm. En tanto que la indexación de fases reprecipitadas en la región de reacción fue parcial, se pueden observar los nano cristales de las fases reprecipitadas. La distribución de las fases indexadas, Figura 36(c), muestra la tendencia de reprecipitación de la fase Ap, la cual se forma preferencialmente en la zona Z2, mientras que los cristales de *m*-ZrO<sub>2</sub> se observan preferentemente en la Z1. En la parte inferior se observa la fase de pirocloro; sin embargo, se alcanza a apreciar una gran cantidad de *m*-ZrO<sub>2</sub>. Posiblemente debido a la desestabilización de la fase pirocloro en el frente de reacción.

Las orientaciones cristalinas de cada fase, Figura 36(d), muestra que en general las fases no tienen una orientación cristalina preferencial, Sin embargo, se puede apreciar que muchos

cristales de Ap (Estructura hexagonal) [78] presentan una morfología tipo aguja [12] perpendicular al frente de reacción y poseen una cantidad importante de cristales con orientación preferencial ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ). La distribución de los principales elementos, Figura 36(e), involucrados en la reacción, Si, Zr y La; provee información sobre la distribución de las fases embebidas en el vidrio. El Si se presenta, principalmente, en las zonas donde no se indexo, zona amorfa de CV solidificada, mientras que el Zr se encuentra presente tanto en la  $m\text{-ZrO}_2$  como en el LZO; aunque se observa una mayor presencia de este elemento en las zonas donde reprecipita la  $m\text{-ZrO}_2$ , esto debido a el mayor contenido de Zr en esta fase en comparación con el LZO. En tanto que el La solamente se distribuye en el LZO, debido a su contenido natural, y en las zonas donde reprecipita la Ap, preferiblemente. La Figura 36(f) muestra los mapas de polo de las orientaciones cristalininas de cada fase identificada e indexadas en la región de reacción.

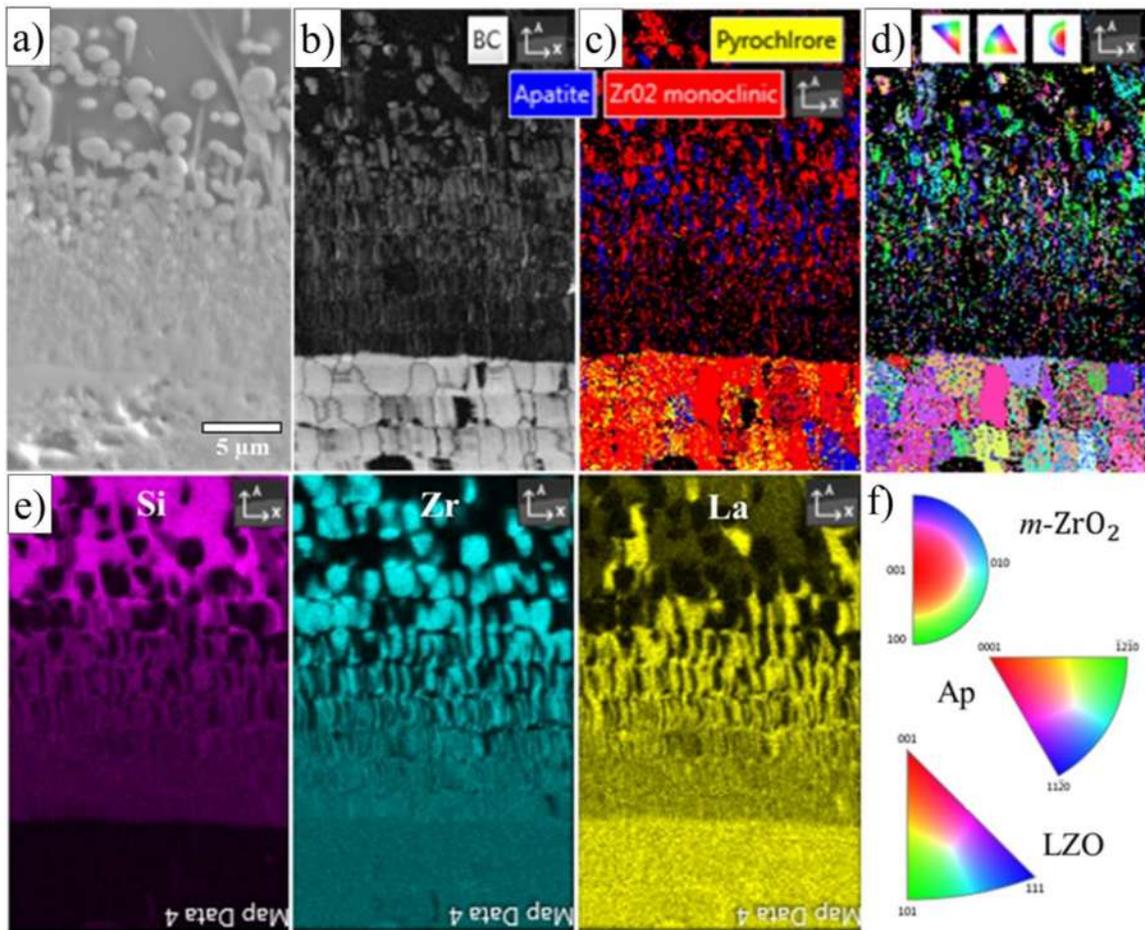


Figura 36. Microestructura de la muestra de LZO infiltrada observada mediante EBSD, (a) sección transversal de la zona de reacción, (b) imagen de bandas de contraste, (c) distribución de fases

### Capítulo 3

reprecipitadas, (d) orientaciones cristalográficas de las fases reprecipitadas (e) mapeo elemental de los principales cationes, Si, Zr y La; (f) mapas de polo inverso de las fases identificadas, *m*-ZrO<sub>2</sub> Ap y LZO.

La Figura 37(a) muestra espectros Raman en función de la profundidad de infiltración y revela que la CV vítrea presenta espectros Raman amorfos, donde se pueden observar bandas entre 500-800 cm<sup>-1</sup>, las cuales están atribuidas a perturbaciones de los modos de vibración de los enlaces Si-O o Al-O [94]. mientras que las bandas observadas a números de onda menores a 500 cm<sup>-1</sup> se les atribuye a vibraciones de los enlaces Si-O cuando es perturbado por otros cationes tales como: aluminio, magnesio y calcio, los cuales están presentes en la CV de Popocatepetl [5], [94]. Sin embargo, cuando la profundidad de infiltración incrementa, bandas asociadas a la *m*-ZrO<sub>2</sub> [95] emergen gradualmente a una profundidad de 26 μm y permanecen constante hasta que una nueva banda, en 860 cm<sup>-1</sup>, aparece a 50 μm, indicando la presencia de la fase Ap [21]. A 76 μm, se aprecian bandas asociadas al LZO, mientras que las bandas de la Ap y *m*-ZrO<sub>2</sub> desaparecen, indicando el fin de la región de infiltración y el inicio del cerámico de LZO. Para confirmar que los modos vibracionales pertenecen a estas fases, la Figura 37(b) muestra los espectros Raman de la CV, dos espectros Raman característicos tomados de la parte superior e inferior de la región de infiltración y el espectro Raman del cerámico de LZO, con las deconvoluciones de bandas. El espectro Raman tomado de la parte superior de la región de infiltración presenta bandas a números de onda de 185.91, 197.42, 355.77, 481.11, 623.88 y 642.55 cm<sup>-1</sup>, las cuales se asocian, acorde a la literatura, con los modos vibracionales reportados para la *m*-ZrO<sub>2</sub> [95]. El espectro Raman tomado de la parte inferior de la región de infiltración muestra una mezcla de bandas correspondientes a la *m*-ZrO<sub>2</sub> y nuevas bandas en 401.49, 533.91, 731.75, 779.79 y 864.35 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a los modos vibracionales de la Ap [21]; indicando que estas dos fases reprecipitan juntas en la parte inferior de la región de reacción. El espectro Raman del cerámico de LZO muestra bandas a números de onda de 306.04, 317.54, 401.49, 496.21, 526.37 y 746.55 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden con la fase pirocloro [20]. En este sentido, las bandas observadas confirman también la presencia de estas fases en la región de infiltración, previamente identificadas por DRXIR y EBSD.

El mapa de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración y número de onda, Figura 37(c), muestra la distribución de las fases de *m*-ZrO<sub>2</sub>, Ap y LZO. Se puede

apreciar, en la parte superior e inferior de la región de infiltración, la presencia de los modos vibracionales principales de  $m\text{-ZrO}_2$ , mientras que en la parte inferior aparece el modo vibracional principal de la Ap en  $862\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, esta banda incrementa su intensidad cuando la profundidad de infiltración aumenta, indicando una mayor cantidad de fase Ap justo encima del cerámico.

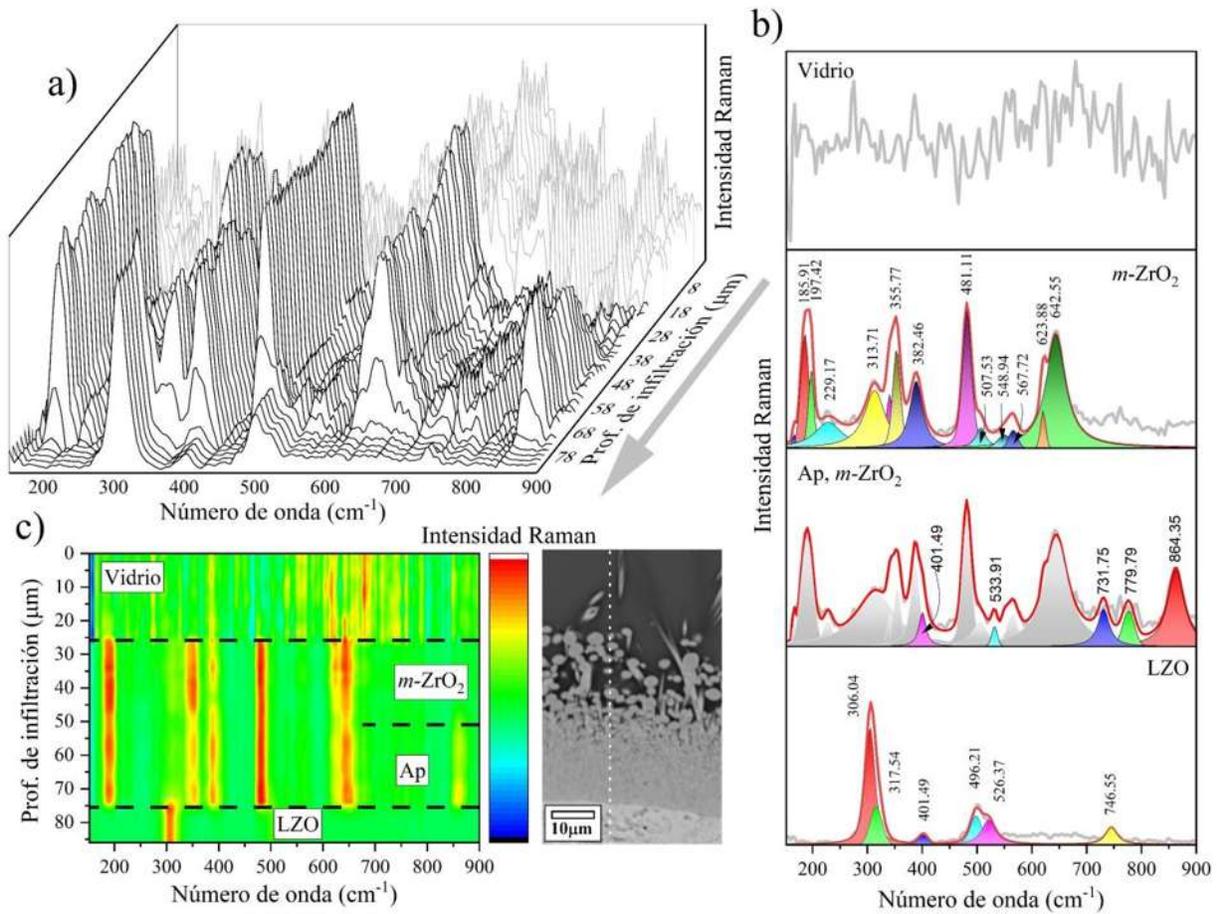


Figura 37. Espectroscopia Raman lineal sobre la zona de reacción del LZO infiltrado con CV de Popocatepetl. (a) Espectros Raman en función de la profundidad de infiltración, (b) deconvolución de las principales bandas de las fases reprecipitadas y (c) mapa de contorno de intensidad Raman, imagen MEB con línea punteada en donde se llevó a cabo la medición.

Espectroscopia Raman 2D llevada a cabo sobre la región de reacción del cerámico de LZO infiltrado, Figura 38, muestra mapas de la distribución de fases de  $m\text{-ZrO}_2$ , Ap y LZO mediante la identificación de sus principales modos vibracionales. Para  $m\text{-ZrO}_2$ , la banda en  $185.91\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al modo de vibración  $A_g$  entre los átomos Zr-Zr [95]; se usa para identificar la

fase, en rojo, en la región de reacción, Figura 38(a), donde se puede apreciar su característica morfología globular y distribución a lo largo de toda la región de infiltración. Por otro lado; para la identificar la distribución de la fase Ap se usa la banda a  $682.98\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al modo vibracional de estiramiento simétrico de los enlaces Si-O en el tetraedro  $\text{SiO}_4$  [21]. La fase Ap se encuentra principalmente en la parte inferior de la región de infiltración. Sin embargo, algunas Aps, con morfología de tipo aguja y con un tamaño de alrededor de  $15\text{ }\mu\text{m}$  se observaron creciendo desde el frente de reacción hacia el interior del vidrio, Figura 38(b). Finalmente, la banda en  $306.49\text{ cm}^{-1}$ , modo vibracional  $\text{F}_{2g}$  del enlace (O-Zr-O) [20], indica la presencia del cerámico infiltrado, Figura 38(c).

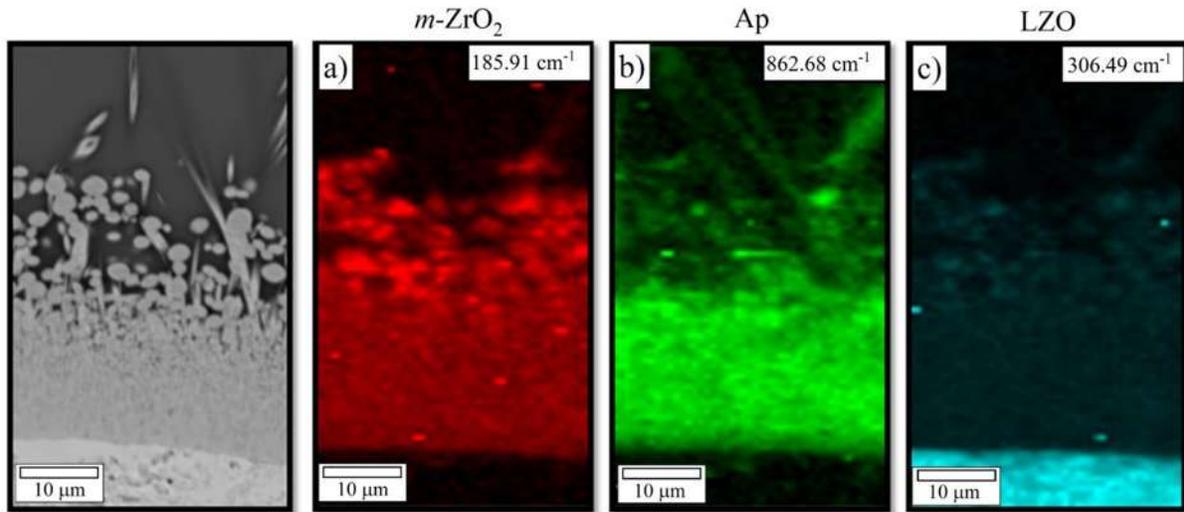


Figura 38. Espectroscopia Raman en 2D de la región de infiltración de la muestra de LZO infiltrada con CV de Popocatepetl. Las bandas principales de fases reprecipitadas de  $m\text{-ZrO}_2$ , Ap y LZO se usaron para identificar sus distribuciones.

### 3.7. Recubrimientos de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Infiltrados

En esta sección se presenta la caracterización de los polvos comerciales de GZO y de la sección transversal de RBT de GZO infiltrados por CVs de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull; durante 60, 300 y 600 min a una temperatura de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Se interpreta la curva de cinética de infiltración y caracterización de los productos de reacción mediante espectroscopia Raman.

### 3.7.1. Caracterización de polvos y recubrimientos de barrera térmica de $Gd_2Zr_2O_7$

La Figura 39 muestra imágenes de MEB de los aglomerados comerciales de GZO para APS y la distribución del tamaño de partícula. En las Figura 39(a, b) se puede apreciar la morfología esférica característica de los polvos comerciales usados para APS, la forma esférica es ideal para mejorar la fluidez del polvo durante el proceso de rociado térmico.

La Figura 39(c) muestra la distribución del tamaño de partícula de los aglomerados, se aprecia que los tamaños de partícula varían desde 45.26  $\mu m$  hasta 135.77  $\mu m$ , lo cual supone para APS un rango estrecho de distribución, se observa también que la media del tamaño de partícula es de 99.10  $\mu m$ . Estas características de tamaño medio de partícula y distribución de tamaño de partícula son adecuadas para la fabricación de recubrimientos mediante APS [96].

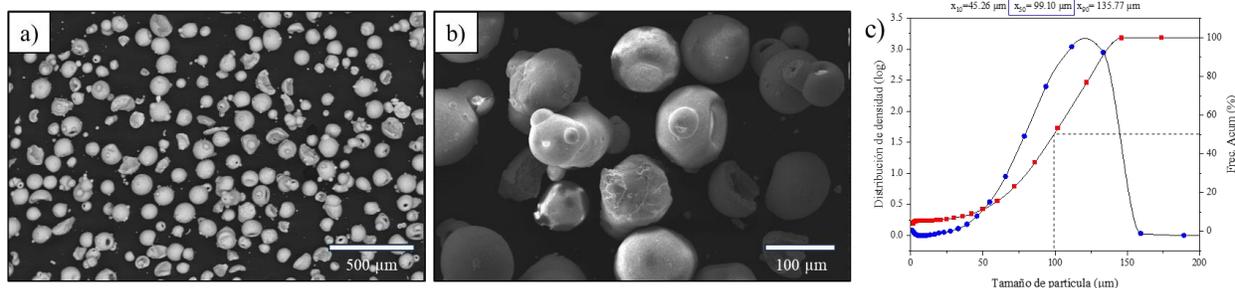


Figura 39. Aglomerados de GZO observados mediante imágenes de (a, b) MEB y (c) distribución de tamaño de aglomerado.

La microestructura de los RBT de GZO fabricados mediante APS, a dos velocidades de depósito, se muestra en la Figura 40. En la Figura 40(a, b) se puede observar, mediante imágenes de MEB, la sección transversal de los RBT de GZO; fabricados a velocidades de depósito de 0.75 y 1.00 m/s, respectivamente. Ambos RBT presentan la típica morfología de recubrimientos fabricados por APS, la cual consiste en estructuras de tipo *splats* [2], [5], formadas a partir de partículas semi fundidas de aglomerados de GZO que impactan contra el sustrato y generan la el incremento del espesor conforme se rocía el polvo. Adicionalmente, los recubrimientos presentan poros circulares y lamelares, grietas. Los poros juegan un rol importante como concentradores de esfuerzos, promoviendo grietas y la subsecuente fractura [97], [98]. Sin embargo, la porosidad en los RBT puede ser benéfica debido a que reduce la conductividad térmica. En altas temperaturas

### Capítulo 3

de operación, los mecanismos de sinterización mediante difusión se activan, generando un cerámico más denso que incrementa la resistencia al esfuerzo, mientras que reduce su capacidad de aislamiento térmico [98]. Mediante estas velocidades de depósito se obtienen RBT con dos espesores. 228.61  $\mu\text{m}$  y 168.52  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Esta diferencia en los espesores se debe a las diferentes velocidades de depósito usadas para su fabricación. Se observa que a mayor velocidad de depósito el recubrimiento presenta un espesor menor, lo cual se debe a que la velocidad de alimentación del robot es constante, consecuentemente el RBT fabricado a alta velocidad de depósito presenta un espesor menor en comparación con el RBT fabricado a una menor velocidad de depósito. En la Figura 40(c, d) se observa la microestructura de la región transversal de los RBT. Mediante análisis de imagen, se obtuvieron densidades relativas de 91.71 % y 89.83 % para los RBT fabricados a velocidades de depósito de 0.75 y 1.00 m/s, respectivamente. Estos valores de densidad relativa son cercanos a los reportados para RBT fabricados por APS [5], [98], [99]. Los RBT fabricados con una mayor velocidad de depósito presentan una densidad relativa ligeramente inferior en comparación con los fabricados a mayor velocidad de depósito [100]. No obstante, estas diferencias en densidad relativa no son significativas. La Figura 41 muestra imágenes tomadas mediante microscopía óptica y MFA de la sección transversal de los RBT fabricados. En las Figura 41(a, b), se observa las diferencias de espesor de los RBT debido a las dos velocidades de depósito empleadas para la fabricación de los RBT. Las Figura 41(c, d) muestra imágenes de MFA de la sección transversal y revela la microestructura y morfología de los RBT, la cual es concordante que lo observado mediante MEB, se pueden apreciar de igual forma una estructura de poros lamelares, grietas, poros circulares y *splats*. Microestructura característica de RBT fabricados por APS [98].

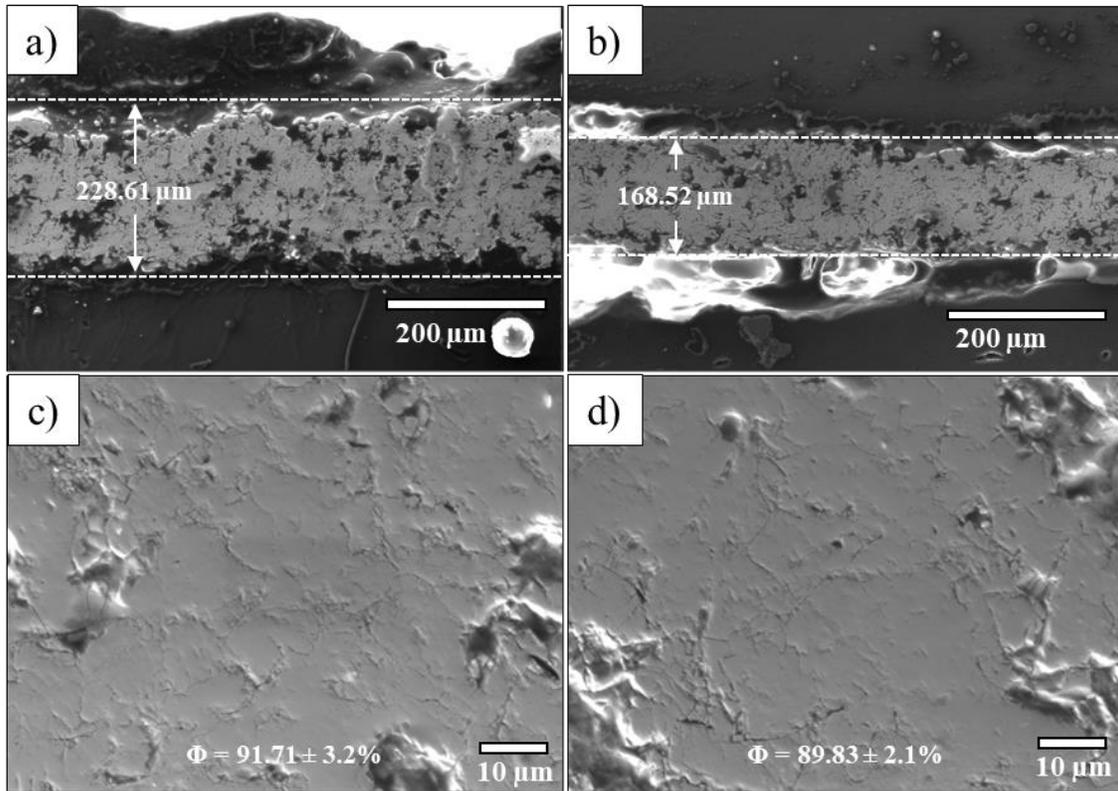


Figura 40. Imágenes de MEB de las secciones transversales de RBT de GZO fabricados a velocidades de depósito de (a, c) 0.75 m/s y (b, d) 1 m/s. (c, d) imágenes de MEB magnificadas mostrando sus densidades relativas de 91.71 % y 89.83 %, respectivamente.

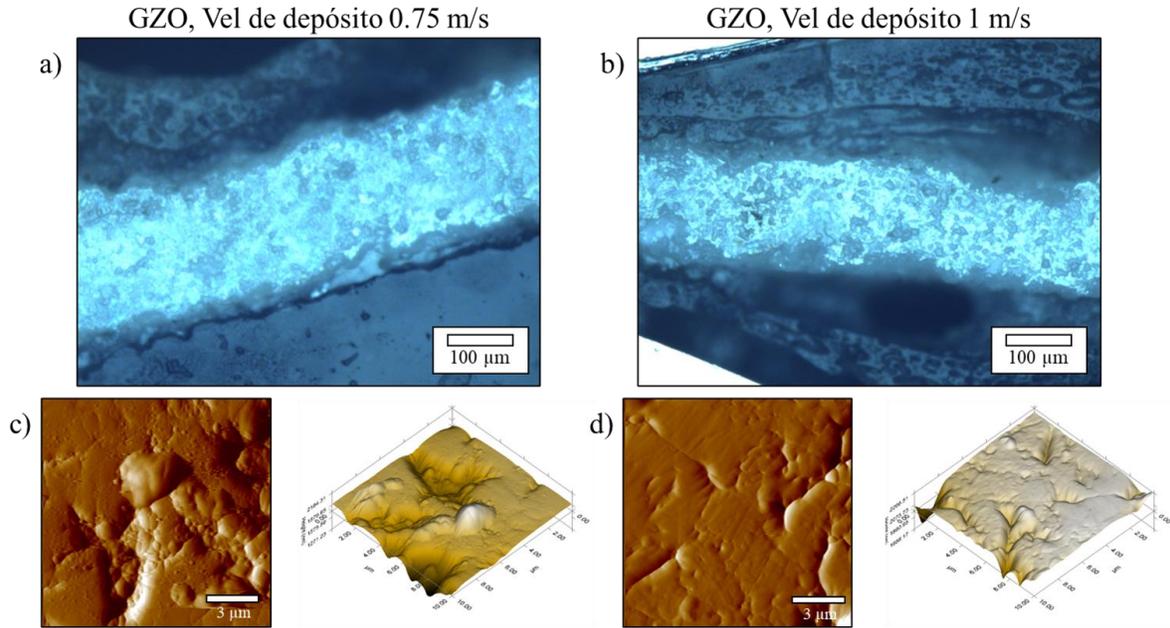


Figura 41. Imagen tomada mediante un microscopio óptico de la sección transversal de RBT de GZO fabricados con una velocidad de depósito de (a) 0.75 m/s y (b) 1.00 m/s. (c, d) microestructura de los RBT observada mediante imágenes de MFA.

### 3.7.2. Recubrimientos de barrera térmica de $Gd_2Zr_2O_7$ infiltrados por cenizas volcánicas de Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull

En la Figura 42 se muestra imágenes de MEB de la sección transversal de un recubrimiento de GZO infiltrado con CV de Popocatépetl. Se puede observar en la En la Figura 42(a) la región de infiltración que surge como producto de la interacción, la cual presenta los productos de reacción embebidos en la matriz vítrea de la CV fundida solidificada. La Figura 42(b) muestra una imagen de MEB de la región de infiltración, se puede apreciar con mayor magnificación las morfologías de las fases reprecipitadas,  $c$ - $ZrO_2$  y Ap. La profundidad de infiltración, 48.48  $\mu m$ , se determinó usando el mapeo elemental del Si, para observar el grado de penetración de la CV fundida través de la estructura porosa del recubrimiento. Abajo se muestra los mapeos elementales de la sección transversal de la muestra de infiltrada. Se puede observar la distribución en la región de reacción de los principales elementos involucrados en el mecanismo de infiltración y la consecuente reprecipitación de productos de reacción. La CV de Popocatépetl, primariamente, contiene Si, Fe y Al [5]; en tanto que para el recubrimiento se puede apreciar la distribución de Zr y Gd.

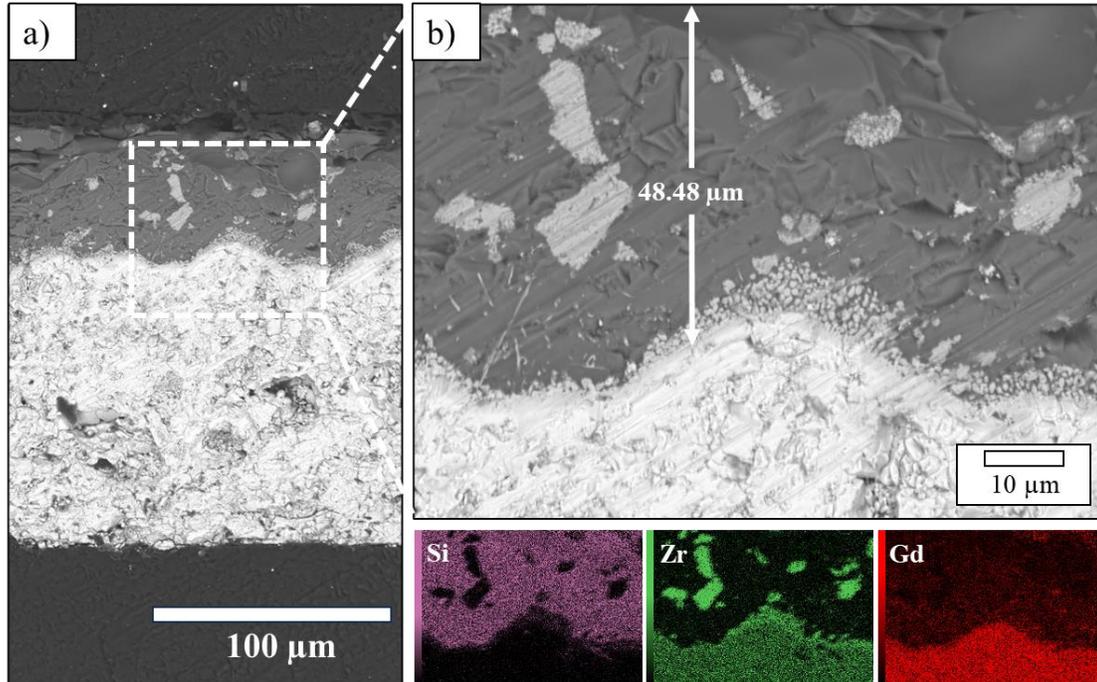


Figura 42. Imagen de MEB de la sección transversal de un RBT de GZO, fabricado con una velocidad de depósito de 1 m/s, infiltrado con CV de Popocatépetl a 1250 °C durante 1h; se aprecia zona de reacción resultante de la interacción entre la CV y el RBT (b) Imagen ampliada de la zona de reacción, se observan las diferentes fases reprecipitadas como productos de reacción, en la parte inferior se muestra los mapeos elementales de los principales cationes involucrados.

Las Figura 43, Figura 44 y Figura 45 muestran imágenes de MEB de la sección transversal de los recubrimientos de GZO infiltrados con CVs de Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull, respectivamente. Para cada recubrimiento infiltrado; se puede apreciar la microestructura y la distribución de las fases reprecipitadas en la región de infiltración. En la parte superior e inferior de cada micrografía se aprecia la ceniza volcánica solidificada (vidrio) y el recubrimiento, respectivamente. La región de infiltración de los RBT presenta variaciones en función tanto del tipo de CV, tiempo de infiltración y el tipo de RBT, velocidad de depósito mediante la cual se fabricó.

Las Figura 43(a, c, e) muestran los recubrimientos de GZO infiltrados con CV de Colima, a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min. Para el caso de los recubrimientos fabricados con una velocidad de depósito de 0.75 m/s, se observa que la región de infiltración incrementa de tamaño conforme se incrementa el tiempo de infiltración, presentando profundidades de infiltración de 18, 48 y 74 μm, aproximadamente. Se pueden observar morfologías globulares y tipo aguja de fases

### Capítulo 3

reprecipitadas, en la región de reacción, de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap acorde a lo reportado en la literatura [10], [13], [36]. Por otro lado, Las Figura 43(a, c, e) muestra los recubrimientos de GZO fabricados a una velocidad de depósito de 1.00 m/s infiltrados. Estos presentan una tendencia similar a la mencionada anteriormente, la profundidad de infiltración incrementa con el tiempo de infiltración y presenta valores de 48, 80 y 79 μm. presentando fases reprecipitadas de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap.

En tanto que las Figura 44(a, c, e) muestran la sección transversal de los recubrimientos fabricados a 0.75 m/s infiltrados con CV de Popocatépetl, a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min. Para este caso, se observa que la región de infiltración incrementa de tamaño conforme se incrementa el tiempo de infiltración, presentando profundidades de infiltración de 28, 53 y 56 μm, aproximadamente. La región de infiltración presenta también fases reprecipitadas de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap [13], posiblemente debido a las composiciones similares de las cenizas de Colima y Popocatépetl, las cuales poseen cantidades de SiO<sub>2</sub> similares, entre 77-80 % [5]. En tanto que las Figura 44(b, d, f) muestran la sección transversal de los recubrimientos de GZO fabricados a 1.00 m/s infiltrados con CV de Popocatépetl, a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min. Estos presentan una mayor profundidad de infiltración; 47, 72 y 81 μm, en comparación con los RBT de GZO fabricados con una velocidad de depósito de 0.75 m/s, debido a que estos poseen una densidad relativa menor (Aprox. 89.83 %). Se observan fases reprecipitadas de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap, las cuales son fases reportadas para la interacción de GZO con CV de Popocatépetl [13]. Los recubrimientos infiltrados por 600 min presentan fases de Ap creciendo desde la interfaz hacia el interior de la fase vítrea.

Las Figura 45(a, c, e) muestran la sección transversal de los recubrimientos fabricados a 0.75 m/s infiltrados con CV de Eyjafjallajökull, a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min. Para este caso, se observa que la región de infiltración incrementa de tamaño conforme se incrementa el tiempo de infiltración, presentando profundidades de infiltración de 27, 91 y 87 μm, aproximadamente. La región de infiltración presenta también fases reprecipitadas de *c*-ZrO<sub>2</sub>, Ap y Sp (fase globular oscura) [13], posiblemente debido a la composición química de esta ceniza volcánica, las cuales poseen cantidades de SiO<sub>2</sub> de 58 %, junto con 12 y 10 % mol de FeO<sub>x</sub> y CaO [5], respectivamente, lo cual influye en la aparición de la fase Sp [10], [13]. La fase Sp solamente

### Capítulo 3

se observa para tiempos de infiltración de 600 min, puesto que esta fase requiere largos periodos de incubación para poder cristalizar [53].

En tanto que las Figura 44(b, d, f) muestran la sección transversal de los recubrimientos de GZO fabricados a 1.00 m/s e infiltrados con CV de Eyjafjallajökull, a 1250 °C durante 60, 300 y 600 min. Estos RBT presentan una mayor profundidad de infiltración; 58, 84 y 115  $\mu\text{m}$ , en comparación con los RBT de GZO fabricados con una velocidad de depósito de 0.75 m/s, debido a que poseen una densidad relativa menor (Aprox. 89.83 %). Se observan fases reprecipitadas de *c*-ZrO<sub>2</sub>, Ap y Sp, las cuales se han reportado para la interacción de GZO con CV de Eyjafjallajökull [13]. La fase de Sp, como ya se mencionó, se forma a profundidades intermedias de la región de reacción y a tiempos de incubación prolongado, por lo cual se observa únicamente en los recubrimientos infiltrados durante 300 y 600 min.

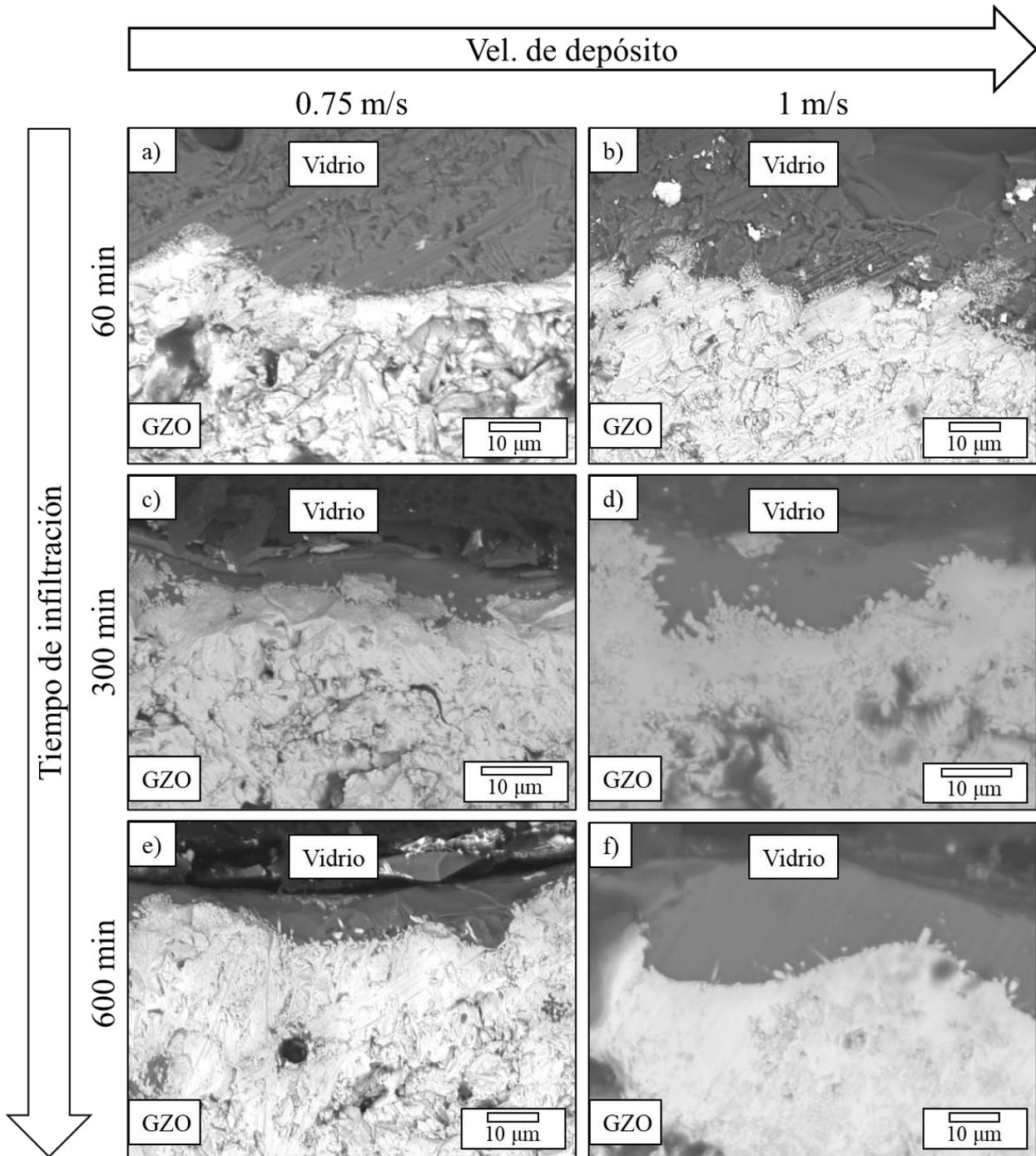


Figura 43. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Colima a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.

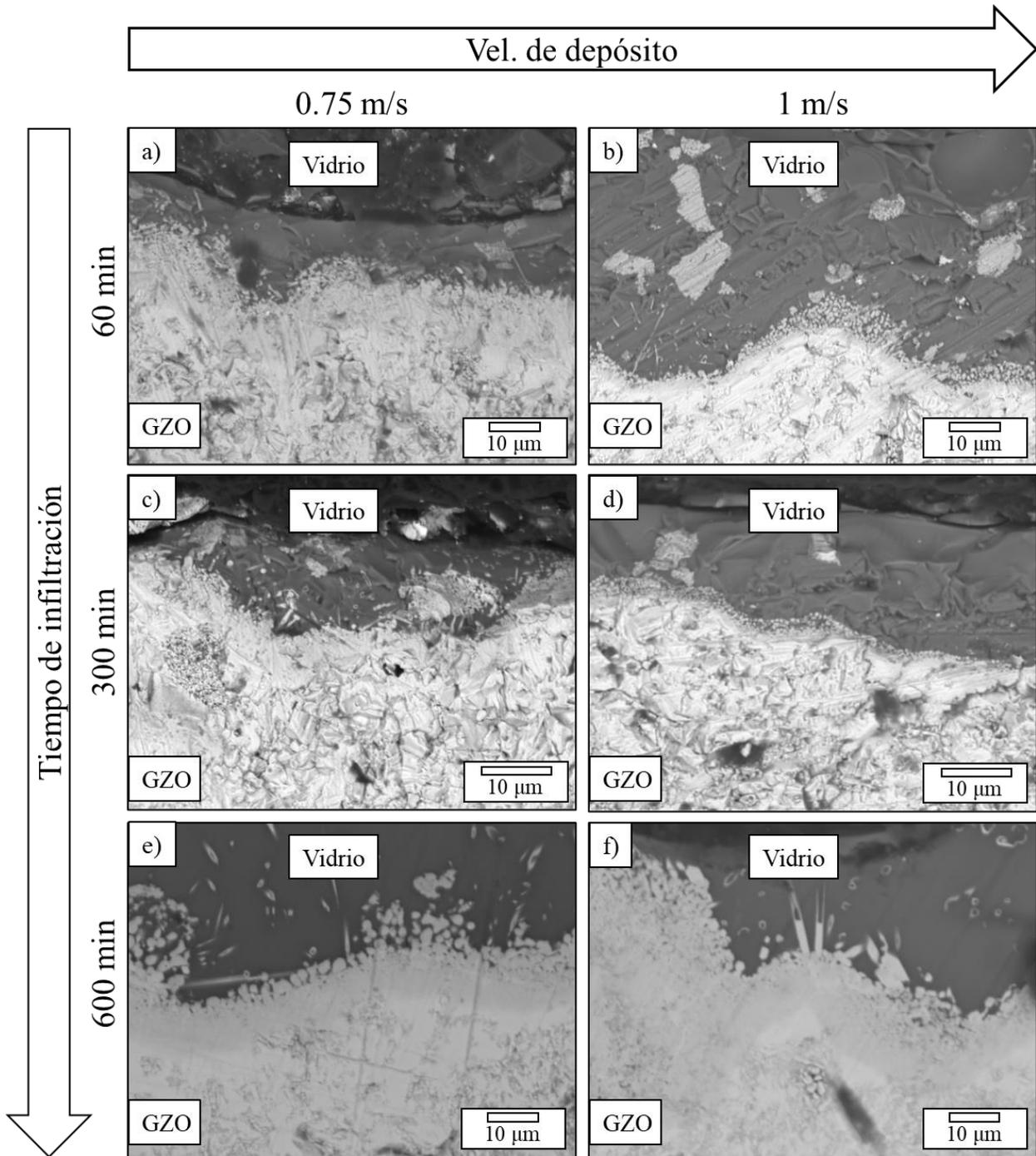


Figura 44. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Popocatepetl a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.

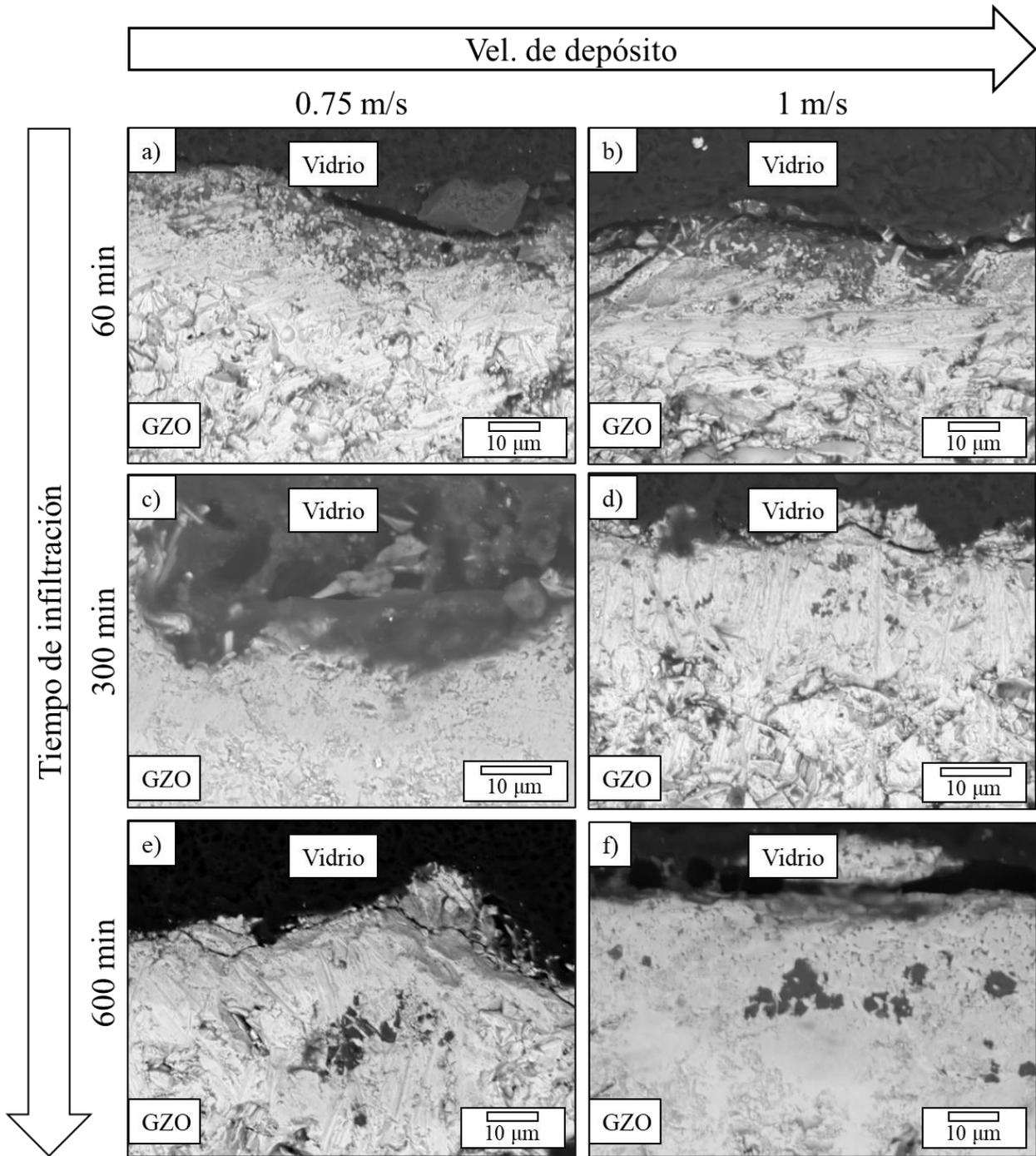


Figura 45. Imágenes MEB de la sección transversal de RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Eyjafjallajökull a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.

La Figura 46 muestra la profundidad de infiltración de las CVs; Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull, en función del tiempo de infiltración y velocidad de depósito con la cual se fabricó, 0.75 y 1 m/s. Adicionalmente, se observan las velocidades de infiltración calculadas para

### Capítulo 3

dos etapas (rangos de tiempo de infiltración), I (0-60 min) y II (60-600 min). La Figura 46(a) muestra las curvas de profundidad de infiltración RBT infiltrados con CV de Colima. Para los recubrimientos fabricados a 0.75 m/s, se puede observar que en la etapa I es de 0.300  $\mu\text{m}/\text{min}$ , mientras que en la etapa II presenta una velocidad de infiltración menor, 0.103  $\mu\text{m}/\text{min}$ ; alcanzando una profundidad de infiltración de 74  $\mu\text{m}$  al cabo de 600 min. Para los recubrimientos fabricados a 1.00 m/s, se puede observar que en la etapa I es de 0.800  $\mu\text{m}/\text{min}$ , mientras que en la etapa II presenta una velocidad de infiltración menor, 0.055  $\mu\text{m}/\text{min}$ ; alcanzando una profundidad de infiltración de 80  $\mu\text{m}$  al cabo de 600 min. Esta diferencia en la cinética de infiltración, tanto en las etapas I y II, se debe a varios factores: la densidad relativa de lo RBT infiltrados; las fases reprecipitadas, su cantidad y distribución; y el tiempo de infiltración. Para el caso de los RBT infiltrados con CV de Colima, la región de infiltración presenta principalmente fases de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap, esta última formando una capa densa y compacta justo en la interfaz con el RBT. Por otro lado, los RBT infiltrados con CV de Popocatepetl, Figura 46(b), presentaron un comportamiento en la cinética de infiltración muy similar al del Colima. Sin embargo, se observó menores profundidades de infiltración, 56 y 81  $\mu\text{m}$ , al cabo de 600 min. En la etapa II, el RBT con densidad relativa de 91.71 % (vel. de depósito de 0.75 m/s) presenta la velocidad de infiltración más baja (0.061  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) en comparación con todos los demás RBT infiltrados. En La Figura 46(c) se muestra las curvas de profundidad y cinética de infiltración de los RBT infiltrados con CV de Eyjafjallajökull, se puede observar en la etapa I la velocidad de infiltración del RBT con densidad relativa de 89.83 % (vel. de depósito de 1.00 m/s) presento la mayor velocidad de infiltración 0.973  $\mu\text{m}/\text{min}$ , en tanto que en la etapa II la velocidad de infiltración disminuyo a 0.104  $\mu\text{m}/\text{min}$ , alcanzando una profundidad de infiltración de 115  $\mu\text{m}$  al cabo de 600 min. Esto debido a la formación de una capa densa y compacta de *c*-ZrO<sub>2</sub> y Ap, responsable de frenar la infiltración. Para el RBT con densidad relativa de 91.71 % (vel. de depósito de 0.75 m/s) la cinética de infiltración en la etapa I es más lenta, 0.451  $\mu\text{m}/\text{min}$  y alcanzo una profundidad de infiltración de 88  $\mu\text{m}$  al cabo de 10 h de infiltración. Estas diferencias en las profundidades de infiltración y cinética de infiltración, se deben a que inicialmente las CVs fundidas penetran el RBT y lo disuelven, posteriormente se genera sobre el frente de reacción una capa densa de Ap y *c*-ZrO<sub>2</sub> que sellan los canales de infiltración, esto disminuye la velocidad de infiltración [10], [12], [36].

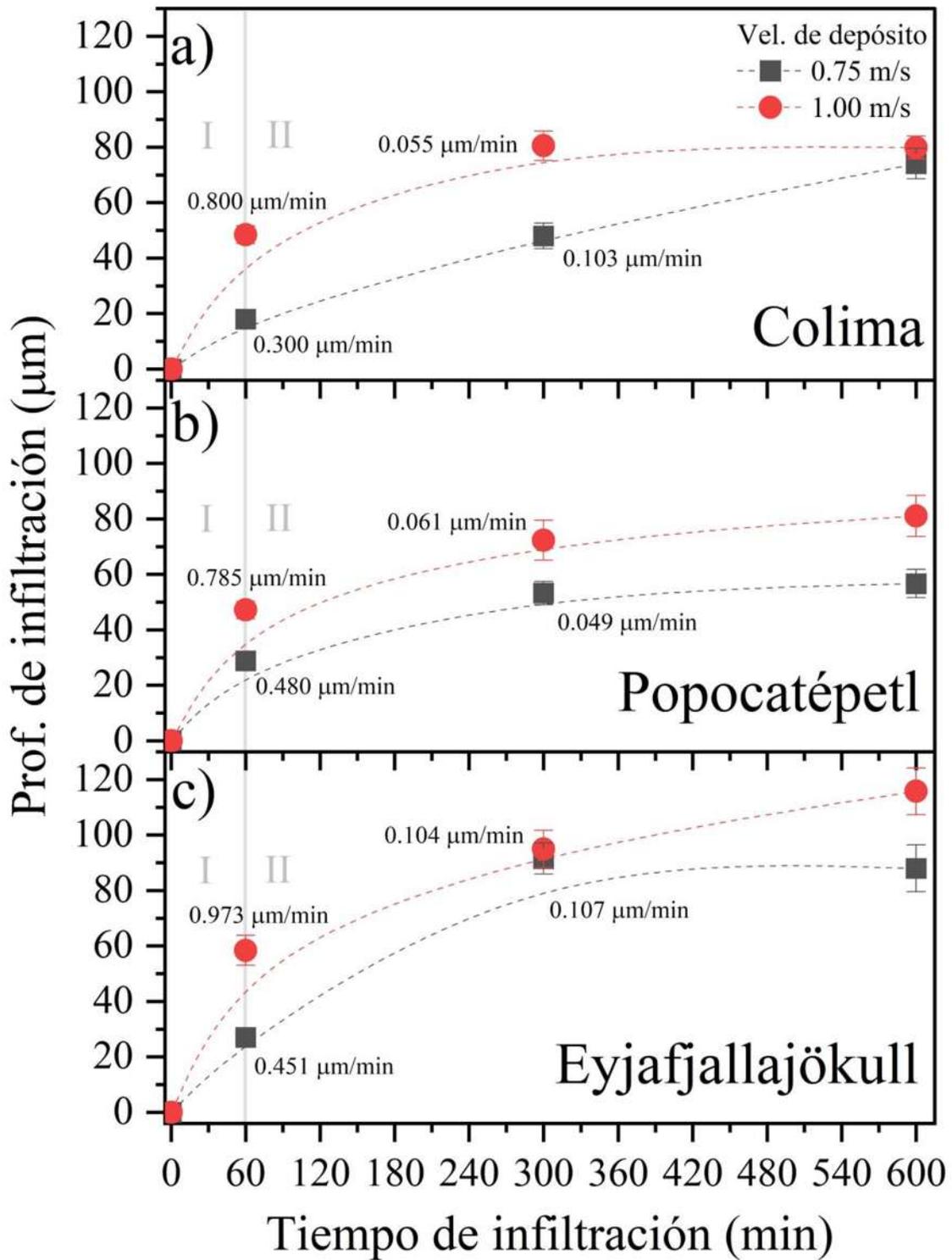


Figura 46. Profundidad de infiltración en RBT de GZO, a 1250 C y 10 h, en función del tipo de CV y del tiempo de infiltración y velocidades de infiltración calculadas en dos etapas, I (0-60 min) y II (60-600 min).

### Capítulo 3

La Figura 47 muestra mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración y número de onda, medidos para RBT, fabricados a velocidades de depósito de 0.75 y 1 m/s, e infiltrados con CV de Colima. Los espectros Raman de los RBT infiltrados, presentan una banda ancha entre  $550\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ ; la cual corresponden a la  $c\text{-ZrO}_2$  [79]; y una banda en  $877\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico de los enlaces Si-O del tetraedro de  $\text{SiO}_4$  de la Ap [21], [36]. Adicionalmente, En algunos RBT con tiempos de infiltración más cortos se observa en la parte superior de la región de infiltración, profundidades de infiltración entre  $4\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ , bandas que corresponden a los modos normales de vibración de la fase de  $m\text{-ZrO}_2$ , la cual presenta bandas en  $185, 197, 355, 481, 623$  y  $642\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a 5 modos normales de vibración  $A_g$  y un modo de vibración  $B_g$  [95], de los enlaces de Zr-Zr, Zr-Zr, Zr-O, O-O, O-O, O-O, respectivamente [95]. Por otro lado, el RBT de densidad relativa 89.83 % (Vel. de depósito de 1 m/s) de GZO infiltrado por 5 h presenta unas bandas etiquetadas como “otro”. Estas bandas pueden deberse a alteraciones de los modos de vibración de la fase Ap reprecipitada, como consecuencia de sustituciones catiónicas de  $\text{Al}^{3+}$  en los sitios atómicos de  $\text{Si}^{4+}$ . Lo cual concuerda con lo reportado por Lucazeau *et al*, quienes reportaron que cuando el catión  $\text{Al}^{3+}$  ocupa las posiciones del catión de  $\text{Si}^{4+}$  en el tetraedro, aparecen bandas entre  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones del enlace Al-O [21]. Se observa que las fases de  $c\text{-ZrO}_2$  y Ap reprecipitan a lo largo de toda la región de infiltración. No obstante, cambian el rango de profundidad de infiltración, dependiendo el tiempo de infiltración y el tipo de recubrimiento infiltrado (densidad relativa).

Los RBT de GZO infiltrados con CV de Popocatepetl, Figura 48, presentan mapas de contorno muy similares a los infiltrados por CV de Colima, esto se debe; como mencionó previamente, a la composición similar de ambas CVs [5]. A tiempos cortos de infiltración ( $< 300$  min), Se observan bandas de  $c\text{-ZrO}_2$  y Ap reprecipitando a lo largo de toda la región de infiltración, junto con bandas de  $m\text{-ZrO}_2$ , en la parte superior de la región de infiltración.

En los RBT infiltrados por CV de Eyjafjallajökull, los mapas de contorno de intensidad Raman, Figura 49, presentan bandas de vibración asociadas a  $c\text{-ZrO}_2$  y Ap, principalmente. Cabe resaltar que para esta interacción no se observaron bandas de  $m\text{-ZrO}_2$ , lo cual se debe a que la composición química de la CV posee una cantidad de  $\text{SiO}_2$  inferior, produciendo una rápida disolución del RBT, como se discutió en la Figura 46(c). Esta rápida disolución puede incrementar

significativamente la cantidad de  $Gd^{3+}$  en el fundido y estabilizar preferentemente la fase de  $c-ZrO_2$ . Se puede observar también a tiempos de infiltración mayores, ( $>300$  min), bandas en  $400$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a la fase Sp [86]. Las bandas en  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de vibración de estiramiento simétrico de los enlaces de Al-O en el tetraedro de  $AlO_4$ . En tanto que la banda a  $400\text{ cm}^{-1}$  se asocia al modo  $E_g$  [81], [86].

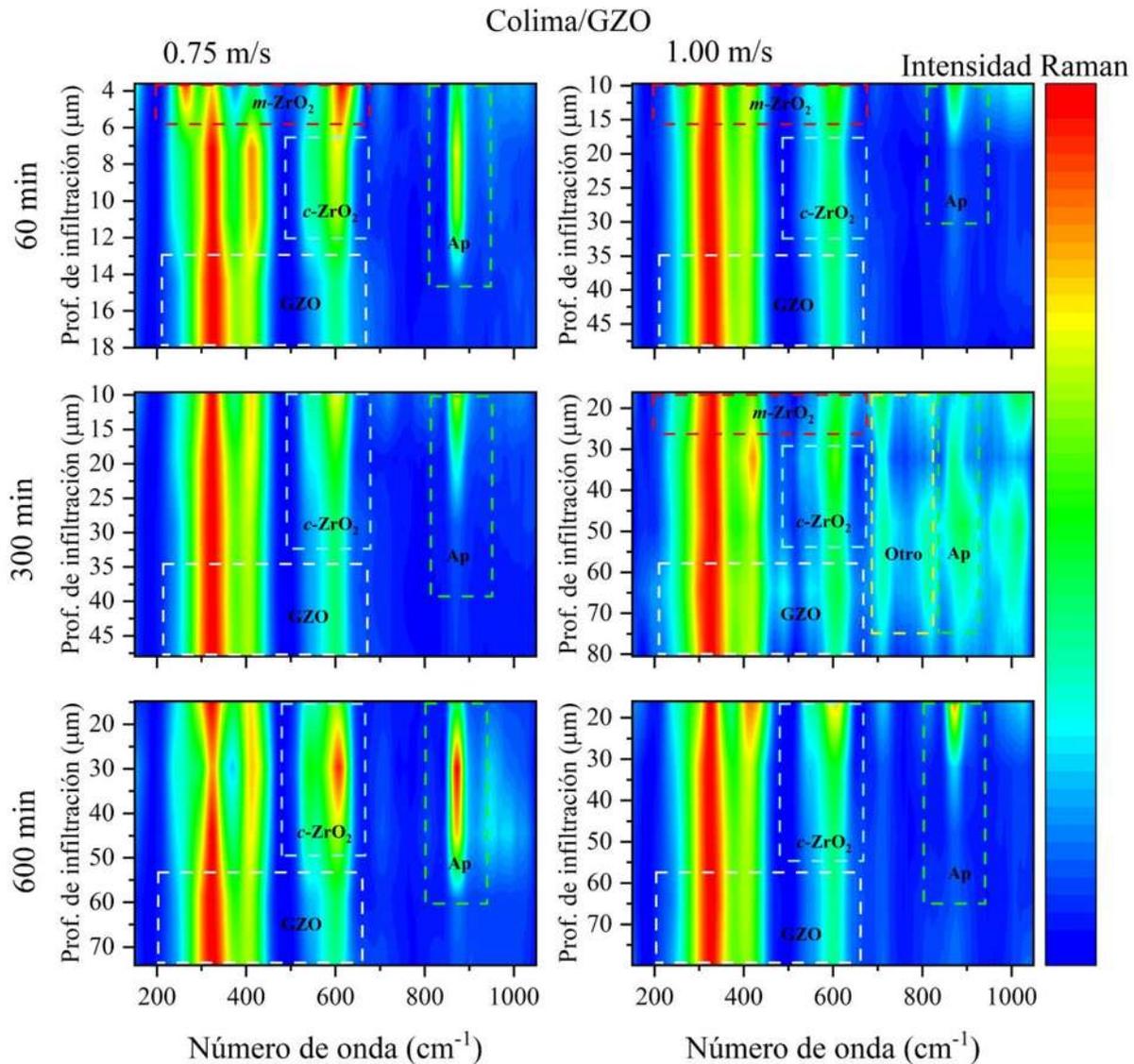


Figura 47. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de  $0.75$  y  $1\text{ m/s}$ , infiltrados con CVs de Colima a (a, b)  $60\text{ min}$ , (c, d)  $300\text{ min}$  y (e, f)  $600\text{ min}$ .

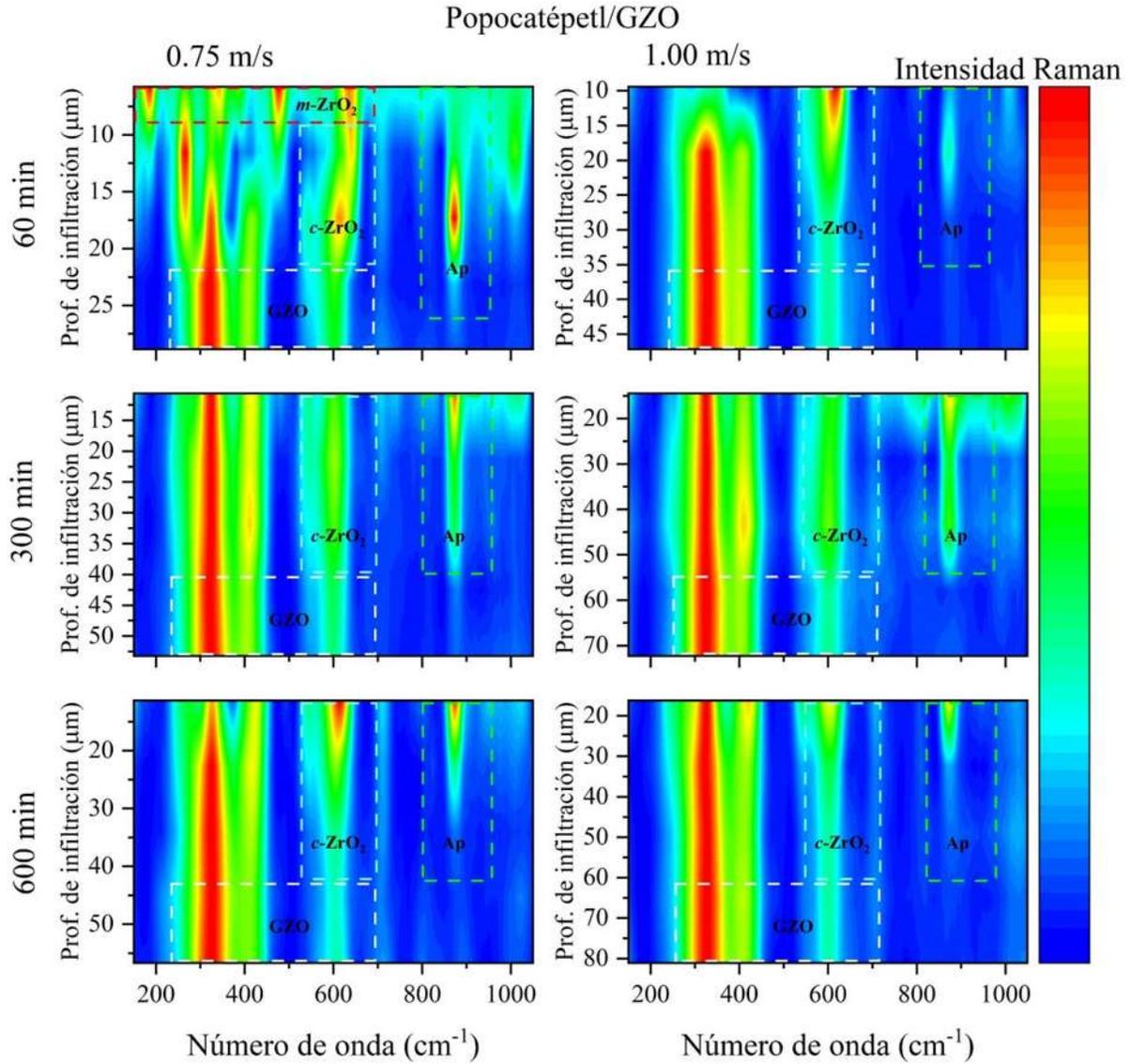


Figura 48. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Popocatépetl a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.

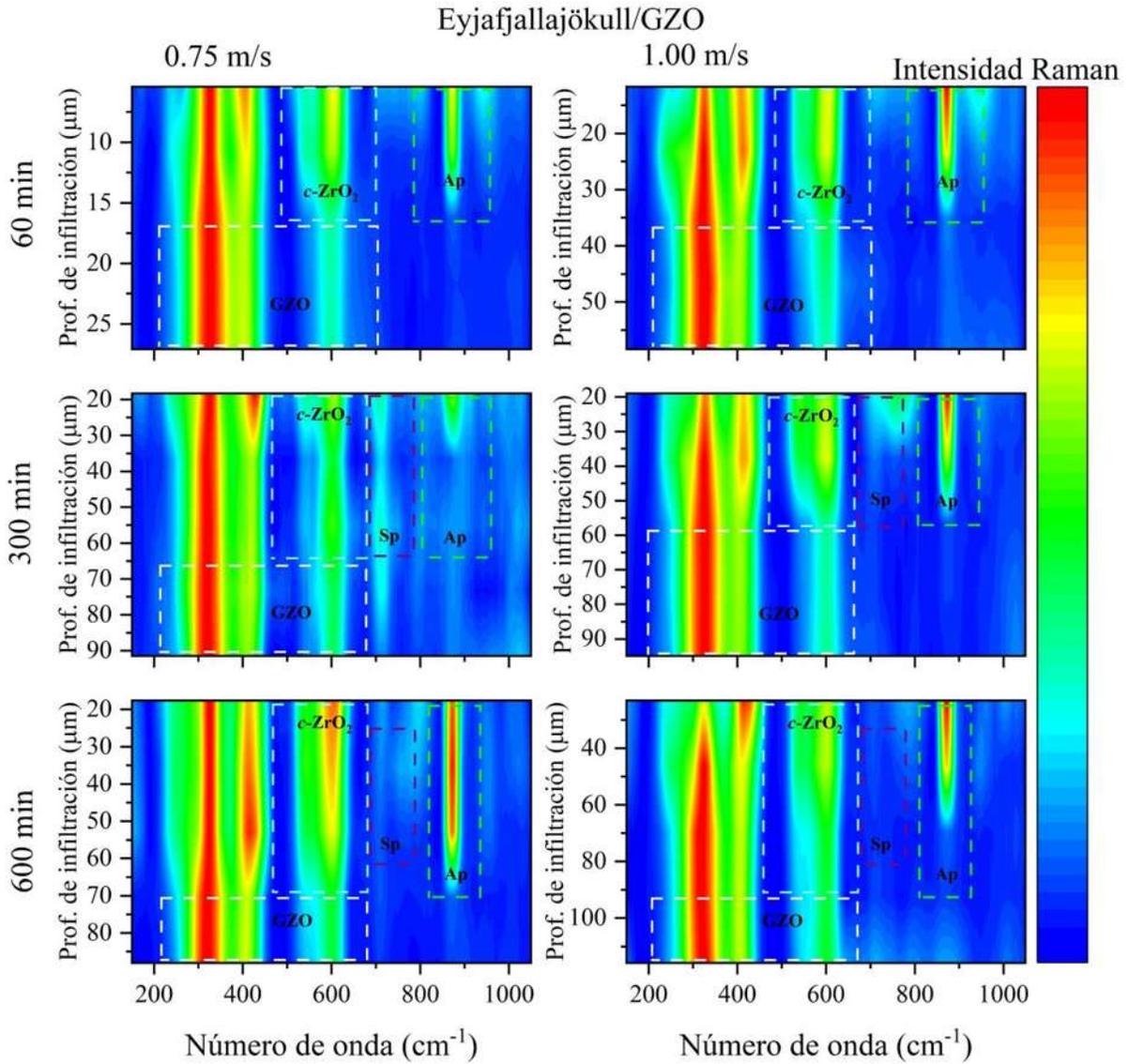


Figura 49. Mapas de contorno de intensidad Raman en función de la profundidad de infiltración ( región de infiltración) de los RBT, depositados a una velocidad de 0.75 y 1 m/s, infiltrados con CVs de Eyjafjallajökull a (a, b) 60 min , (c, d) 300 min y (e, f) 600 min.

# **CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN GENERAL**

## 4. Discusión general

En este capítulo se discuten los resultados experimentales mostrados del capítulo anterior. Se interpreta y discute la influencia de la fracción molar de Gd en los cerámicos y recubrimientos de LGZO infiltrados con CVs de Colima, Popocatépetl y Eyjafjallajökull.

### 4.1. Cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ infiltrados con cenizas volcánicas

En general, los cerámicos de LZO infiltrados con las CVs de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull no solo exhiben la mayor resistencia a la infiltración, sino que presentan zonas de distribución con diferentes morfologías en la región de infiltración. En las interacciones de LZO con CVs de Colima y Popocatépetl, Figura 21Figura 25 Figura 29(a). Estos cerámicos de LZO presentan principalmente dos zonas con morfologías diferentes, en la parte superior, Z1, se observan fases reprecipitadas de  $m$ -ZrO<sub>2</sub>, mientras que la parte inferior una mezcla de  $m$ -ZrO<sub>2</sub> y Aps. Sin embargo, la espectroscopia Raman, realizada sobre la sección transversal, revela trazas de fases de  $t$ -ZrO<sub>2</sub>, Figura 24Figura 37(a) y Figura 38. La presencia de estas fases de  $m$ -ZrO<sub>2</sub> y  $t$ -ZrO<sub>2</sub> se puede explicar mediante el diagrama de equilibrio de los óxidos de lantano y zirconio, en donde las fases de LZO y  $t$ -ZrO<sub>2</sub> están en equilibrio a 1250 °C pero durante el enfriamiento la fase de  $t$ -ZrO<sub>2</sub> se transforma en fase  $m$ -ZrO<sub>2</sub> a temperaturas de alrededor de 1000 °C [71]. En este sentido, las bandas de  $t$ -ZrO<sub>2</sub> observadas en los espectros Raman, Figura 24Figura 37(a) y Figura 38, están asociadas a la fase de  $t$ -ZrO<sub>2</sub> metaestable.

Por otro lado, la delgada zona Z2, Figura 21Figura 25 Figura 29(a), que presentan los cerámicos de LZO infiltrados sugiere una rápida cristalización de las fases de Ap, la cual se ve favorecida por dos factores. En primer lugar, Se ha reportado que la Ap cristaliza más rápido cuando el radio de RE incrementa en algunos ZTR, tal como sucede en RBT de GZO y Y<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (YZO) infiltrados, en donde el radio iónico del Gd<sup>3+</sup> es mayor que el de Y<sup>3+</sup> [12], [74], Así pues, la cristalización de Ap en los cerámicos de LZO infiltrados es favorecida debido a que el La<sup>3+</sup> posee el mayor radio iónico de la serie de los lantánidos (REF). En segundo lugar, la fase de  $m$ -ZrO<sub>2</sub> puede disolver bajos contenidos de RE<sup>3+</sup> en solución sólida REF. Consecuentemente, una

significativa mayor cantidad de iones de  $RE^{3+}$  están disponibles para promover una rápida cristalización de fase Ap estable la cual pueda mitigar de forma efectiva la infiltración.

Los cerámicos de LGZO25 y LGZO50 infiltrados muestran una microestructura similar en la zona de reacción, Figura 21Figura 25 Figura 29(b, c), pero mayores profundidades de infiltración. En estos cerámicos, las zonas Z1 y Z2 se extienden a mayores profundidades de infiltración. El óxido de gadolinio estabiliza preferencialmente la fase  $c\text{-ZrO}_2$ , mientras que el óxido de lantano estabiliza la  $t\text{-ZrO}_2$ , la cual se transforma subsecuentemente en  $m\text{-ZrO}_2$  durante el enfriamiento. En las soluciones solidas de LGZO, estos dos óxidos de RE disueltos compiten para precipitar sus respectivas fases de zirconia. En el caso del cerámico LGZO50 infiltrados con CV de Colima, la espectroscopía Raman, Figura 24c, y los patrones de DRXIR, Figura 23, confirman que las tres fases de zirconia coexisten en la región Z1 cercana al vidrio. Sin embargo,  $m\text{-ZrO}_2$  parece ser la fase dominante. Este resultado sugiere que, a esta profundidad de infiltración, en promedio hay una ligera mayor cantidad de  $La^{3+}$  que de  $Gd^{3+}$  disuelto en el líquido, el cual promueve la cristalización de  $m\text{-ZrO}_2$  justo bajo el vidrio. Z2, por otro lado, presenta una mayor cantidad de  $t\text{-ZrO}_2$  que precipita con Ap, Figura 24, Figura 23c. La siguiente hipótesis se propone para explicar este mayor porcentaje de esta fase en Z2.  $La^{3+}$  y  $Gd^{3+}$  son cationes de RE disueltos en el vidrio que compiten el uno al otro. Bajo condiciones de equilibrio a 1250 °C, el  $La^{3+}$  disuelto en el vidrio tiende a precipitar en  $m\text{-ZrO}_2$ . Sin embargo, se puede observar trazas de  $t\text{-ZrO}_2$ , como se mencionó, y explico previamente para los cerámicos de LZO infiltrados, el  $Gd^{3+}$  disuelto en el vidrio, por otro lado, induce la reprecipitación de fase de  $c\text{-ZrO}_2$  como lo menciona Cynthia et al [13].

Además, considerando el diagrama de fases de  $Gd_2O_3\text{-ZrO}_2$ , a pesar de la complejidad del sistema completo debido a todos los cationes involucrados, se observa que las fases de  $t\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$  coexisten en equilibrio a 1250 °C [89], por lo tanto es factible que la fase de  $t\text{-ZrO}_2$  reprecipite durante enfriamientos tales como los llevados a cabo en este trabajo (10 °C /min). Las composiciones químicas medidas mediante EDS, Tabla 2Tabla 4, revela que la composición química de las zirconias reprecipitadas de LGZO50 corresponden a la composición de  $t\text{-ZrO}_2$  para esta interacción como trabajos previos lo han confirmado [5], [9].

## Capítulo 4

La Aps reprecipitadas de los cerámicos de LGZO50 infiltrados, Figura 21Figura 25 Figura 29(c), son menos efectivas en detener la infiltración de las CVs fundidas que las Aps reprecipitadas de los cerámicos de LZO infiltrados. Aunque el rango en profundidad de infiltración en la que estas fases de Ap se presentan es mayor en comparación con el LZO infiltrado. Los patrones de DRXIR y espectros Raman confirman que la Ap reprecipita junto con *t*-ZrO<sub>2</sub>, la cual puede retener más cationes de RE<sup>3+</sup> en solución sólida comparado con la *m*-ZrO<sub>2</sub>. Consecuentemente, una menor cantidad de RE<sup>3+</sup> disuelto en el fundido esta disponible para promover la cristalización de Ap en comparación con los cerámicos de LZO. Además, esta Ap no está tan densamente empaquetada como la reprecipitada en la Ap reprecipitada en las interacciones de CVs con LZO.

Los cerámicos de LGZO75 y GZO infiltrados por CVs de Colima y Popocatépetl, Figura 21Figura 25 Figura 29(f), exhiben profundidades de infiltración mayores en comparación con los cerámicos de LZO, LGZO25 y LGZO50, se puede apreciar también que presentan distribuciones de fase diferentes en la región de infiltración, se discutirá el caso de las muestras de GZO en profundidad debido a la similitud con la microestructura observada en los cerámicos de LGZ75.

Para el GZO infiltrado con CV de Colima, Figura 21e, los patrones de difracción de DRXIR y los porcentajes de fase mostrados en la Figura 23(b, c) demuestran que las fases observadas en la región Z1 corresponden a mezclas de *m*-ZrO<sub>2</sub>, *t*-ZrO<sub>2</sub> y *c*-ZrO<sub>2</sub>. Esta última se presenta como la fase de zirconia mayoritaria reprecipitada en la región de infiltración. La presencia de la fase de *c*-ZrO<sub>2</sub> ha sido reportada en investigaciones previas [13]. La *c*-ZrO<sub>2</sub> puede incorporar una mayor cantidad de RE en solución sólida que la *t*-ZrO<sub>2</sub> y *m*-ZrO<sub>2</sub> [89].

En la región Z2, Figura 21e, corresponde a la región en donde se reprecipita la fase de Ap y se extiende a lo largo de un rango de profundidad de infiltración mayor en comparación con las otras soluciones sólidas de LGZO infiltradas. La Ap reprecipitada en Z2 es menos eficiente en parar la infiltración comparada con la Ap reprecipitada de LZO. Los patrones de DRXIR y los porcentajes de fase, Figura 23(e, f), revelan la presencia de Ap, alrededor del 7 %. Se puede observar que la fase de Ap reprecipita junto con una considerable cantidad de *c*-ZrO<sub>2</sub>, la cual puede incorporar una gran cantidad de cationes de RE en solución sólida. Esto implica que durante la cristalización de esta Ap hay una menor cantidad de cationes de RE<sup>3+</sup> disueltos en el líquido para promover la cristalización de Ap. Adicionalmente, otros investigadores han reportado que otras

fases de silicatos, tales como: An, G y Cuspidina, pueden reprecipitar junto con la Ap en RBT de GZO infiltrados [10], [70].

En este sentido, el LZO presenta una mayor resistencia a la infiltración debido a que promueve la rápida cristalización de Aps mas estables. Por otro lado, los óxidos de alúmina, hierro, magnesio y titanio presentes en la CV de Eyjafjallajökull promueven adicionalmente la cristalización de fases de reprecipitación intrínseca, tales como G, An, Sp, etc. Y presentan una mayor profundidad de infiltración en comparación con las CVs de Colima y Popocatépetl debido a que posee una menor cantidad de SiO<sub>2</sub>, lo cual implica una menor viscosidad y mayor capacidad de fluidez en altas temperaturas [5].

### **4.2. Recubrimientos de Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> infiltrados con cenizas volcánicas**

Los RBT de GZO infiltrados con CVs de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull a diferentes tiempos de infiltración, presentan variaciones en la profundidad de infiltración, morfologías y distribución de fases en la región de reprecipitación. A mayor tiempo de infiltración, mayor profundidad de infiltración, debido a que una mayor cantidad de ceniza volcánica fundida penetra a través la estructura porosa de los RBT. Por otro lado, los RBT con mayor densidad relativa presentaron una mayor resistencia a la infiltración de CVs, esto debido a que existen una mayor cantidad de canales de infiltración sobre la región de interacción entre las CVs y el RBT. Los RBT infiltrados con CV de Eyjafjallajökull presentaron la mayor profundidad de infiltración en comparación con los infiltrados con CV de Colima y Popocatépetl, lo anterior se debe al comportamiento o de la CV fundida en altas temperaturas, se ha reportado que la viscosidad de la CV es dependiente de la composición química e incrementa drásticamente con el incremento de SiO<sub>2</sub>, como se ha reportado en trabajos anteriores [5]. En este sentido, la CV de Eyjafjallajökull presenta un menor contenido de SiO<sub>2</sub> en comparación con las dos CVs, Colima y Popocatépetl, y por lo tanto su viscosidad en altas temperaturas, 1250 °C, es menor y aumenta su capacidad de fluidez a través de la estructura porosa. Estos resultados en las tendencias de cinéticas de infiltración de estas CVs sobre RBT son similares a los reportados por Marco *et al* [5].

## Capítulo 4

En general, los RBT de GZO fabricados por APS presentan una buena resistencia a la infiltración por cenizas volcánicas, en comparación con lo reportado para los recubrimientos de YSZ. Los RBT fabricados con una velocidad de depósito de 1 m/s presentaron una densidad relativa y espesor menor, en comparación con los RBT fabricados con una velocidad de depósito de 0.75 m/s. En este sentido, para todas las interacciones los RBT con la mayor densidad relativa presentaron una resistencia a la infiltración mayor. En cuanto a las interacciones con las CVs, se observó que en la etapa I de infiltración (<60 min) los recubrimientos se degradan a velocidades mayores en comparación con la etapa II (>60 min). En la etapa I, los recubrimientos presentan velocidades de infiltración desde 0.300  $\mu\text{m}/\text{min}$ , RBT infiltrado con CV de Colima, hasta de 0.973  $\mu\text{m}/\text{min}$ , RBT infiltrado con CV de Eyjafjallajökull. Posteriormente; en la etapa II, la velocidad de infiltración se estabiliza, alcanzando valores de entre 0.049  $\mu\text{m}/\text{min}$ , infiltrado con CV de Popocatepetl, hasta 0.107  $\mu\text{m}/\text{min}$ , infiltrado con CV de Eyjafjallajökull. Lo anterior significa que los RBT a tiempos de infiltración mayores a 60 min presentan una buena resistencia a la infiltración, debido a la disminución de la cinética de la reacción. Esta mejora se debe a la presencia de una cantidad importante de Ap en la región de reacción después de los primeros 60 min. Los RBT presentan profundidades máximas de infiltración de 80, 79 y 115  $\mu\text{m}$ , para las CVs de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull, al cabo de 600 min de infiltración. Estos valores, tanto de cinética de infiltración como de profundidades de infiltración son menores a los reportados por recubrimientos de YSZ, los cuales reportan profundidades de infiltración de 250, 240 y 440  $\mu\text{m}$  cuando son atacados por las mismas CVs, de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull [5]. En este sentido, los recubrimientos de GZO presentan una resistencia casi cuatro veces mejor que los RBT de YSZ, bajo las mismas condiciones de infiltración y pueden ser usados como materiales de barrera térmica contra CVs, tanto con alto como bajo contenido de  $\text{SiO}_2$

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

## 5. Conclusiones

En este capítulo se presenta las conclusiones más relevantes de los resultados del capítulo discutido previamente. Se dividen en dos partes que, para los cerámicos infiltrados y para los RBT infiltrados.

### 5.1. Síntesis y características de cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

El método de coprecipitación a partir de óxidos precursores; lantana, gadolinia y una sal octahidratada de zirconio, y posterior calcinación permite obtener polvos cerámicos con una alta homogeneidad de fase piroclore, presentando el pico de difracción característico del plano (331), cuando se calcina a temperaturas mayores de 1300 °C. Por otro lado, la compactación isostática de polvos con tamaño de partícula menores a 1  $\mu\text{m}$ , usando 220 MPa, y posterior sinterización, a 1450 °C por 10 h, permite obtener cerámicos de LGZO con una densidad relativa mayor a 94 %.

Los cerámicos de LGZO sinterizados presentan excelentes propiedades mecánicas, de H (9.5-13 GPa) y  $K_{IC}$  (3-4.5 MPa/m<sup>1/2</sup>). Adicionalmente, exhiben propiedades térmicas;  $\alpha$  (0.0014-0.0020 cm<sup>2</sup>/s),  $C_p$  (0.3-0.38 J/gK) y  $\kappa$  (0.25-0.41 W/mK), adecuadas para ser usados como materiales de barrera térmica.

### 5.2. Infiltración de cenizas volcánicas en cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Los cerámicos infiltrados con CV de Colima presentan diferentes productos de reacción, identificados mediante espectroscopia Raman y DRIXR, y distribuciones a lo largo de la región de reacción como función de las fracciones molares de gadolinio. El cerámico de LZO exhibe la mayor resistencia a la infiltración, 22.95  $\mu\text{m}$ . Esta efectividad en frenar la infiltración se atribuye al hecho de que el catión de  $\text{La}^{3+}$  promueve la rápida recristalización de una capa estable y compacta de  $\text{Ap}$ , junto con  $m\text{-ZrO}_2$ , la cual sella los canales de infiltración. Conforme el contenido de  $\text{Gd}^{3+}$  incrementa en los cerámicos, la profundidad de infiltración incrementa gradualmente debido a que este catión promueve la reprecipitación de  $c\text{-ZrO}_2$ , la cual retiene una mayor cantidad de  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Gd}^{3+}$ ) en solución sólida, comparado con la  $m\text{-ZrO}_2$  reprecipitada.

## Capítulo 5

Consecuentemente, los zirconatos ricos en gadolinio, LGZO75 y GZO, presentan una menor cantidad de  $RE^{3+}$  disponible en el fundido para promover una rápida recristalización de una capa de Ap. Por otro lado, los cerámicos de LGZO25 y LGZO50 infiltrados presentan una capa de Ap,  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ , la cual es más fina comparada con la capa reprecipitada por LGZO75 y GZO, en donde la Ap y  $c\text{-ZrO}_2$  reprecipitan en rango más amplio de la región de reacción. Consecuentemente, estas delgadas y compactas capas de Ap y fases de zirconia reprecipitadas por los zirconatos ricos en lantano, forman una capa, la cual es más efectiva en frenar la infiltración de la CV de Colima, en comparación con los zirconatos ricos en gadolinio, LGZO75 y GZO.

En cuanto a la interacción de los cerámicos con la CV de Eyjafjallajökull, estos presentan en general una mayor profundidad de infiltración, debido al menor contenido de  $SiO_2$  y presencia de otros óxidos en la CV, lo cual tienen implicaciones directas en la viscosidad del fundido y como consecuencia en las fases reprecipitadas en esta interacción. No obstante, se observa una tendencia similar al caso de los cerámicos infiltrados con CV de Colima. De nuevo, el LZO exhibe la mayor resistencia a la infiltración, con una profundidad de 100  $\mu m$ . Sin embargo, la región de reacción muestra la presencia de otras fases de recristalización intrínseca, An y Sp, y activa, G. Las fases de recristalización intrínseca, reprecipitan debido a los altos contenidos de  $FeO_x$ ,  $Al_2O_3$ , MgO y CaO de la ceniza, pero no tienen un impacto significativo en detener la infiltración, más que consumir  $SiO_2$  del fundido. El GZO infiltrado muestra la menor resistencia a la infiltración, presentando valores de 234  $\mu m$  y se observan fases de Ap y  $c\text{-ZrO}_2$  junto con una cantidad considerable de Sp a profundidades intermedias de la región de reacción. Para esta interacción, los zirconatos ricos en lantano presentaron la mayor resistencia a la profundidad de infiltración y forman una capa más densa y compacta de fases de Ap y zirconia, en comparación con los zirconatos ricos en gadolinio, LGZO75 y GZO.

Los cerámicos de LGZO infiltrados con CV de Popocatepetl presentaron un comportamiento muy similar a los infiltrados con Colima. Sin embargo, presentan una profundidad de infiltración ligeramente mayor. No obstante, las fases observadas y sus distribuciones en las regiones de infiltración no varían considerablemente, con la excepción del cerámico de GZO infiltrado, el cual no presenta la fase de An sino de Sp. En esta interacción el LZO presenta también la mayor resistencia a la infiltración, con una profundidad de 41  $\mu m$ . Por otro lado, las fases

reprecipitadas,  $Ap$  y  $m\text{-ZrO}_2$ , en la región de reacción, de la interacción LZO con CV de Popocatepetl, muestra una importante variación de las propiedades mecánicas, H y Er, lo cual podría tener implicaciones en cuanto a la integridad del material cerámico.

### **5.3. Infiltración de cenizas volcánicas en recubrimientos de barrera térmica**

El método de fabricación de los RBT de GZO por APS permitió la obtención de materiales con densidades relativas de 90 %, los cuales exhiben una buena resistencia a la infiltración por cenizas volcánicas, en comparación con lo reportado para los recubrimientos de YSZ. Las interacciones los RBT con las CVs a diferentes tiempos de infiltración presento dos cinéticas de infiltración, las cuales se destacan por las diferentes velocidades de infiltración, siendo mayor en la etapa I que en la II, se encontró una correlación directa de estas diferencias de velocidades o cinética de infiltración con la formación de la fase  $Ap$ , la cual se identificó mediante espectroscopia Raman. Estos valores, tanto de cinética de infiltración como de profundidades de infiltración son menores a los reportados por recubrimientos de YSZ cuando son atacados por las mismas CVs, de Colima, Popocatepetl y Eyjafjallajökull. En este sentido, los recubrimientos de GZO presentan una resistencia casi cuatro veces mejor que los RBT de YSZ, bajo las mismas condiciones de infiltración y pueden ser usados como materiales de barrera térmica contra CVs, tanto con alto como bajo contenido de  $\text{SiO}_2$ .

# Anexos

## ARTICULOS PUBLICADOS

I.F. Bedoya-Trujillo, S. Pérez, C.Y. Guijosa-García, M.A. Rivera-Gil, R. Naraparaju, J. Zárate, J. Muñoz, Evaluation of the reactivity of dense lanthanum - gadolinium zirconate ceramics with Colima volcanic ashes, Surf. Coat. Technol. 470 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129825>.

I.F. Bedoya-Trujillo, M.A. Rivera-Gil, C.Y. García-Guijosa, R. Naraparaju, S. Pérez, J. Muñoz-Saldaña, J. Zarate-Medina, Popocatepetl Ash Infiltration in Lanthanum-Gadolinium Zirconate Ceramics, Microsc. Microanal. 29 (2023) 1502–1503.  
<https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.772>

## PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- “International Meeting for Researches in Materials and Plasma Technology”, llevado a cabo en el mes de junio de 2023 en la ciudad de Cartagena de Indias, Bolívar, Colombia.
- “Microscopy & Microanalysis 2023”, llevado a cabo en el mes de julio de 2023 en la ciudad de Minneapolis, Minnesota, Estados Unidos.
- “SPIE”, llevado a cabo en el mes de agosto de 2023 en la ciudad de San Diego, California, Estados Unidos.

## EXAMEN DE INGLÉS

TOEFL ITP Score Report: 547, presentado el 15 de julio de 2023.

# Referencias

- [1] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, “Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 10, pp. 891–898, 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.232.
- [2] C. G. Levi, “Emerging materials and processes for thermal barrier systems,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2004.03.009.
- [3] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, “The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1405–1419, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023.
- [4] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, and C. A. Johnson, “Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 10, pp. 932–941, Oct. 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.230.
- [5] M. A. Rivera-Gil, J. J. Gomez-Chavez, C. V. Ramana, R. Naraparaju, U. Schulz, and J. Muñoz-Saldaña, “High temperature interaction of volcanic ashes with 7YSZ TBC’s produced by APS: Infiltration behavior and phase stability,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 378, no. August, p. 124915, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124915.
- [6] P. Mechnich, W. Braue, and U. Schulz, “High-Temperature Corrosion of EB-PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings with an Artificial Volcanic Ash Overlay,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 3, pp. 925–931, Mar. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04166.x.
- [7] R. Naraparaju, J. T. Gomez Chavez, U. Schulz, and C. V. Ramana, “Interaction and infiltration behavior of Eyjafjallajökull, Sakurajima volcanic ashes and a synthetic CMAS containing FeO with/in EB-PVD ZrO<sub>2</sub>-65 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating at high temperature,” *Acta Mater.*, vol. 136, pp. 164–180, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.06.055.
- [8] R. Naraparaju, U. Schulz, P. Mechnich, P. Döbber, and F. Seidel, “Degradation study of 7wt.% yttria stabilised zirconia (7YSZ) thermal barrier coatings on aero-engine combustion chamber parts due to infiltration by different CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> variants,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 260, pp. 73–81, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.079.
- [9] U. Schulz and W. Braue, “Degradation of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) and volcanic ash deposits,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, pp. 165–173, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.029.

- [10] D. L. Poerschke, R. W. Jackson, and C. G. Levi, “Silicate Deposit Degradation of Engineered Coatings in Gas Turbines: Progress Toward Models and Materials Solutions,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, pp. 297–330, 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-010917.
- [11] V. Tolpygo, “Vapor-Phase CMAS-Induced Degradation of Adhesion of Thermal Barrier Coatings,” *Oxid. Met.*, vol. 88, no. 1–2, pp. 87–96, 2017, doi: 10.1007/s11085-017-9715-7.
- [12] S. Krämer, J. Yang, and C. G. Levi, “Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 576–583, Feb. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02175.x.
- [13] C. Y. Guijosa-Garcia, M. A. Rivera-Gil, C. V. Ramana, R. Naraparaju, U. Schulz, and J. Muñoz-Saldaña, “Reaction Products from High Temperature Treatments of  $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  System and Volcanic Ash Powder Mixtures,” *JOM*, vol. 74, no. 7, pp. 2791–2808, Jul. 2022, doi: 10.1007/s11837-022-05302-3.
- [14] C. Wan, Z. Qu, A. Du, and W. Pan, “Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  type pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 16, pp. 4782–4789, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.06.040.
- [15] P. Mechnich and W. Braue, “Volcanic Ash-Induced Decomposition of EB-PVD  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Thermal Barrier Coatings to Gd-Oxyapatite, Zircon, and Gd,Fe-Zirconolite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 6, pp. 1958–1965, Jun. 2013, doi: 10.1111/jace.12251.
- [16] J. M. Drexler *et al.*, “Jet Engine Coatings for Resisting Volcanic Ash Damage,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 21, pp. 2419–2424, Jun. 2011, doi: 10.1002/adma.201004783.
- [17] D. Shin, H.-G. Shin, and H. Lee, “Thermodynamic investigation of the  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore phase,” *Calphad*, vol. 45, pp. 27–32, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.calphad.2013.11.002.
- [18] C. L. Wan *et al.*, “Effect of point defects on the thermal transport properties of  $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : Experiment and theoretical model,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 14, p. 144109, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.144109.
- [19] C. Barrett *et al.*, “Detrimental effects of sand ingressions in jet engine ceramic coatings captured with Raman-based 3D rendering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 1664–1671, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.050.
- [20] A. Islam *et al.*, “Exceptionally high fracture toughness of carbon nanotube reinforced plasma sprayed lanthanum zirconate coatings,” *J. Alloys Compd.*, vol. 777, pp. 1133–1144, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.125.

- [21] G. Lucazeau, N. Sergent, T. Pagnier, A. Shaula, V. Kharton, and F. M. B. Marques, “Raman spectra of apatites:  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_{6-y}(\text{Al,Fe})_y\text{O}_{26\pm\delta}$ ,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 1, pp. 21–33, Jan. 2007, doi: 10.1002/jrs.1569.
- [22] M. Mokhtar, M. Mostafa, S. N. Basahel, and T. T. Ali, “Effect of synthesis methods for mesoporous zirconia on its structural and textural properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. June 2014, pp. 2705–2713, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-7068-9.
- [23] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *The science and engineering of materials*, Sixth. Australia: Global engineering, 2010. doi: 10.1007/BF02658426.
- [24] M. W. Barsoum, “Fundamentals of ceramics,” in *Fundamentals of Ceramics*, 2002, pp. 1–612. doi: 10.1887/0750309024.
- [25] V. V Rodaev, A. O. Zhigachev, A. I. Tyurin, S. S. Razlivalova, V. V Korenkov, and Y. I. Golovin, “An Engineering Zirconia Ceramic Made of Baddeleyite,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 16, p. 4676, 2021, doi: 10.3390/ma14164676.
- [26] K. W. Schlichting, N. P. Padture, and P. G. Klemens, “Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 3003–3010, 2001, doi: 10.1023/A:1017970924312.
- [27] J. A. Krogstad, M. Lepple, and C. G. Levi, “Opportunities for improved TBC durability in the  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  system,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 221, pp. 44–52, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.026.
- [28] T. A. Schaedler, R. M. Leckie, S. Krämer, A. G. Evans, and C. G. Levi, “Toughening of nontransformable  $t'$ -YSZ by addition of titania,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 12, pp. 3896–3901, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01990.x.
- [29] F. M. Pitek and C. G. Levi, “Opportunities for TBCs in the  $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$  system,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 12, pp. 6044–6050, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.011.
- [30] V. Viswanathan, G. Dwivedi, and S. Sampath, “Engineered Multilayer Thermal Barrier Coatings for Enhanced Durability and Functional Performance,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 9, pp. 2770–2778, 2014, doi: 10.1111/jace.13033.
- [31] D. R. Clarke and C. G. Levi, “Materials design for the next generation thermal barrier coatings,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. Figure 2, pp. 383–417, 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718.

- [32] D. R. Mumm and G. A. Evans, "Mechanisms controlling the performance and durability of thermal barrier coatings," *Key Eng. Mater.*, vol. 197, pp. 199–230, 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.197.199.
- [33] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Sto, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2023–2028, 2000.
- [34] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, "Oxide pyrochlores — A review," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143, Jan. 1983, doi: 10.1016/0079-6786(83)90001-8.
- [35] A. V Radha, S. V Ushakov, and A. Navrotsky, "Thermochemistry of Lanthanum Zirconate Pyrochlore," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. July 2014, pp. 3350–3357, 2009, doi: 10.1557/jmr.2009.0401.
- [36] I. F. Bedoya-Trujillo *et al.*, "Evaluation of the reactivity of dense lanthanum-gadolinium zirconate ceramics with Colima volcanic ashes," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 470, p. 129825, 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129825.
- [37] R. L. Jones, "High temperature vanadate corrosion of yttria-stabilized zirconia coatings on mild steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 271–284, 1989, doi: 10.1016/0257-8972(89)90108-4.
- [38] A. S. Nagelberg, "Destabilization of Yttria-Stabilized Zirconia Induced by Molten Sodium Vanadate-Sodium Sulfate Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 10, pp. 2502–2507, 1985, doi: 10.1149/1.2113609.
- [39] D. W. McKee and P. A. Siemers, "Resistance of thermal barrier ceramic coatings to hot salt corrosion," *Thin Solid Films*, vol. 73, no. 2, pp. 439–445, 1980, doi: 10.1016/0040-6090(80)90512-X.
- [40] C. Leyens, I. G. Wright, and B. A. Pint, "Hot corrosion of an EB-PVD thermal-barrier coating system at 950 °C," *Oxid. Met.*, vol. 54, no. 5–6, pp. 401–424, 2000, doi: 10.1023/A:1004634400479.
- [41] S. Raghavan *et al.*, "Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 3, pp. 431–437, 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00431.x.
- [42] D. W. Stollberg, W. B. Carter, and J. M. Hampikian, "Combustion CVD of magnesium spinel and nickel spinel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 137–143, 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00491-X.

- [43] D. Li, P. Jiang, R. Gao, F. Sun, X. Jin, and X. Fan, "Experimental and numerical investigation on the thermal and mechanical behaviours of thermal barrier coatings exposed to CMAS corrosion," *J. Adv. Ceram.*, vol. 10, no. 3, pp. 551–564, 2021, doi: 10.1007/s40145-021-0457-2.
- [44] J. L. Smialek, F. A. Archer, and R. G. Garlick, "Turbine airfoil degradation in the persian gulf war," *JOM*, vol. 46, no. 12, pp. 39–41, 1994, doi: 10.1007/BF03222663.
- [45] A. Aygun, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, and X. Ma, "Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 20, pp. 6734–6745, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.08.028.
- [46] A. G. Evans and J. W. Hutchinson, "The mechanics of coating delamination in thermal gradients," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 18, pp. 7905–7916, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.029.
- [47] W. Braue and P. Mechnich, "Recession of an EB-PVD YSZ coated turbine blade by CaSO<sub>4</sub> and Fe, Ti -Rich CMAS-Type deposits," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 12, pp. 4483–4489, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04747.x.
- [48] M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, "Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 86–87, no. PART 1, pp. 116–126, 1996, doi: 10.1016/S0257-8972(96)02994-5.
- [49] W. Song, Y. Lavallee, K. U. Hess, U. Kueppers, C. Cimorelli, and D. B. Dingwell, "Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions," *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/ncomms10795.
- [50] D. L. Poerschke, T. L. Barth, and C. G. Levi, "Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts," *Acta Mater.*, vol. 120, pp. 302–314, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.077.
- [51] E. M. Zaleski, C. Ensslen, and C. G. Levi, "Melting and Crystallization of Silicate Systems Relevant to Thermal Barrier Coating Damage," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1642–1649, 2015, doi: 10.1111/jace.13478.
- [52] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, and A. G. Evans, "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 490, pp. 26–35, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.01.006.

- [53] R. W. Jackson, E. M. Zaleski, D. L. Poerschke, B. T. Hazel, M. R. Begley, and C. G. Levi, "Interaction of molten silicates with thermal barrier coatings under temperature gradients," *Acta Mater.*, vol. 89, pp. 396–407, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.01.038.
- [54] J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) deposits," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3167–3175, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x.
- [55] F. H. Stott, D. J. De Wet, and R. Taylor, "Degradation of Coatings at Very High Temperatures," *MRS Bull.*, vol. 19, no. 10, pp. 46–49, 1994.
- [56] H. F. Garces, B. S. Senturk, and N. P. Padture, "In situ Raman spectroscopy studies of high-temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits," *Scr. Mater.*, vol. 76, pp. 29–32, 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.12.008.
- [57] M. . Vidal-Setif, C. Rio, D. Boivin, and O. Lavigne, "Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 239, no. 2014, pp. 41–48, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.014.
- [58] D. L. Poerschke and C. G. Levi, "Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 681–691, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006.
- [59] M. S. Asl, M. G. Kakroudi, and S. Noori, "Hardness and toughness of hot pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC composites consolidated under relatively low pressure," *J. Alloys Compd.*, vol. 619, pp. 481–487, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.006.
- [60] G. Reuter and G. Frenzen, "Struktur der hexagonalen Modifikation von Lanthan (III) trichlorid trihydrat," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 50, no. 6, pp. 844–845, 1994, doi: 10.1107/s0108270193012570.
- [61] C. K. Loong, J. W. Richardson, M. Ozawa, and M. Kimura, "Crystal structure and short range oxygen defects in La- and Nd-modified ZrO<sub>2</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 207–208, no. C, pp. 174–177, 1994, doi: 10.1016/0925-8388(94)90200-3.
- [62] B. Paul, K. Singh, T. Jaroń, A. Roy, and A. Chowdhury, "Structural properties and the fluorite-pyrochlore phase transition in La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: The role of oxygen to induce local disordered states," *J. Alloys Compd.*, vol. 686, pp. 130–136, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.347.
- [63] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marschall, "A Critical Evaluation of

- Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, no. 9, pp. 533–538, 1981.
- [64] J. Zhang, X. Guo, Y. G. Jung, L. Li, and J. Knapp, “Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 323, pp. 18–29, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.019.
- [65] C. Zhang *et al.*, “Corrosion resistance of nonstoichiometric gadolinium zirconate coatings against CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> silicate,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 6, pp. 3687–3695, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.016.
- [66] M. Bolech, E. H. P. Cordfunke, A. C. G. Van Genderen, R. R. Van Der Laan, F. J. J. G. Janssen, and J. C. Van Miltenburg, “The heat capacity and derived thermodynamic functions of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from 4 to 1000 K,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 3, pp. 433–439, 1997, doi: 10.1016/S0022-3697(06)00137-5.
- [67] D. Sedmidubský, O. Beneš, and R. J. M. Konings, “High temperature heat capacity of Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlores,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 37, no. 10, pp. 1098–1103, 2005, doi: 10.1016/j.jct.2005.01.013.
- [68] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, and D. Stöver, “Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 1338–2003, 2003.
- [69] M. A. Rivera-Gil, J. J. Gomez-Chavez, C. V. Ramana, R. Naraparaju, U. Schulz, and J. Muñoz-Saldaña, “High temperature interaction of volcanic ashes with 7YSZ TBC’s produced by APS: Infiltration behavior and phase stability,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 378, p. 124915, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124915.
- [70] B. Li, J. Wu, X. He, B. Wang, and L. Guo, “Sc-doped Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coating on YSZ thermal barrier coatings to resist CMAS + molten salt attack,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 8, pp. 11662–11671, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.024.
- [71] M. Stopyra, I. Saenko, M. Ilatovskaia, G. Savinykh, and O. Fabrichnaya, “Phase relations in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: Experimental studies and phase modeling,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 12, pp. 7628–7644, Dec. 2019, doi: 10.1111/jace.16613.
- [72] O. Fabrichnaya, S. Lakiza, C. Wang, M. Zinkevich, and F. Aldinger, “Assessment of thermodynamic functions in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 453, no. 1–2, pp. 271–281, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.102.
- [73] M. Pokhrel, S. K. Gupta, K. Wahid, and Y. Mao, “Pyrochlore Rare-Earth Hafnate RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

- (RE=La and Pr) Nanoparticles Stabilized by Molten-Salt Synthesis at Low Temperature,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 2, pp. 1241–1251, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02728.
- [74] D. L. Poerschke, D. D. Hass, S. Eustis, G. G. E. Seward, J. S. Van Sluytman, and C. G. Levi, “Stability and CMAS resistance of ytterbium-silicate/hafnate EBCs/TBC for SiC composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 1, pp. 278–286, 2015, doi: 10.1111/jace.13262.
- [75] A. Varez, E. Garcia-gonzalez, J. Jolly, and J. Sanz, “Structural characterization of  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) samples prepared at 1650 °C by solid state reaction A combined TEM and XRD study,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 3677–3682, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.014.
- [76] M. G. Bellino, D. G. Lamas, A. M. Rosso, M. S. Anzorena, and A. Ferna, “Crystal structure of pure  $ZrO_2$  nanopowders,” *Scr. Mater.*, vol. 55, pp. 553–556, 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.05.035.
- [77] John E. Jaffe, R. A. Bachorz, and M. Gutowski, “Low-temperature polymorphs of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ : A density-functional theory study,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. October, p. 144107, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.144107.
- [78] P. H. J. Mercier *et al.*, “Ab initio constrained crystal-chemical Rietveld refinement of  $Ca_{10}(V_xP_{1-x}O_4)_6F_2$  apatites research papers,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. B63, pp. 37–48, 2007, doi: 10.1107/S0108768106045538.
- [79] S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar, and K. Narasimharao, “Influence of crystal structure of nanosized  $ZrO_2$  on photocatalytic degradation of methyl orange,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 73, Dec. 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0780-z.
- [80] D. de Ligny and D. R. Neuville, “Raman spectroscopy: a valuable tool to improve our understanding of nucleation and growth mechanism,” in *From glass to crystal*, no. November, 2021, pp. 319–344. doi: 10.1051/978-2-7598-1997-3.c019.
- [81] O. N. Shebanova and P. Lazor, “Raman spectroscopic study of magnetite ( $FeFe_2O_4$ ): a new assignment for the vibrational spectrum,” *J. Solid State Chem.*, vol. 174, pp. 424–430, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00294-9.
- [82] Ł. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, and K. Woz, “Structure of YAG Crystals Doped / Substituted with Erbium and Ytterbium,” *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 24, pp. 7656–7664, 2004.
- [83] I. K. Sedler, A. Feenstra, and T. Peters, “An X-ray powder diffraction study of synthetic

- (Fe,Mn)<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 6, no. 6, pp. 873–886, 1994, doi: 10.1127/ejm/6/6/0873.
- [84] R. J. Angel, M. A. Carpenter, and L. W. Finger, “with compositional variation Structural variation associated and order-disorder behavior in anorthite-rich feldspars,” *Am. Mineral.*, vol. 75, pp. 150–162, 1990.
- [85] P. Gillet, G. Fiquetw, J. M. Malézieux, and C. A. Geiger, “High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular and andradite,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 4, no. 4, pp. 651–664, Aug. 1992, doi: 10.1127/ejm/4/4/0651.
- [86] V. D’Ippolito, G. B. Andreozzi, D. Bersani, and P. P. Lottice, “Raman fingerprint of chromate , aluminate and ferrite spinels,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 12, pp. 1255–1264, 2014, doi: 10.1002/jrs.4764.
- [87] D. Lenaz, H. Skogby, F. Princivalle, and U. Halenius, “Structural changes and valence states in the MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution series,” *Phys Chem Miner.*, vol. 31, pp. 633–642, 2004, doi: 10.1007/s00269-004-0420-0.
- [88] L. Verble, “Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite,” *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 12, pp. 5236–5248, 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.5236.
- [89] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, C. Wang, M. Zinkevich, and F. Aldinger, “Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 233–246, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011.
- [90] J. Eichler and U. Eisele, “Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 7, pp. 1401–1403, 2004, doi: j.1151-2916.2004.tb07748.x.
- [91] L. Steinberg *et al.*, “Erosion behavior of CMAS/VA infiltrated EB-PVD Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> TBCs: Special emphasis on the effect of mechanical properties of the reaction products,” *Wear*, vol. 506–507, no. March, p. 204450, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204450>.
- [92] C. S. Holgate, G. G. E. Seward, A. R. Ericks, D. L. Poerschke, and C. G. Levi, “Dissolution and diffusion kinetics of yttria-stabilized zirconia into molten silicates,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. May 2020, pp. 1984–1994, 2021.
- [93] H. Ohfuji, A. P. Boyle, D. J. Prior, and D. Rickard, “Structure of framboidal pyrite : An electron backscatter diffraction study,” *Am. Mineral.*, vol. 90, no. Ohfuji 2004, pp. 1693–1704, 2005, doi: 10.2138/am.2005.1829.

- [94] P. Mcmillan, B. Piriou, and A. Navrotsky, "A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate , silica-sodium aluminate , and silica-potassium aluminate," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, pp. 2021–2037, 2021.
- [95] D. A. Daramola, M. Muthuvel, and G. G. Botte, "Density Functional Theory Analysis of Raman Frequency Modes of Monoclinic Zirconium Oxide Using Gaussian Basis Sets and Isotopic Substitution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, pp. 9323–9329, 2010.
- [96] U. Hudomalj, E. Fallahi, L. Weiss, M. Nabavi, and K. Wegener, "Effect of particle size distribution width on repeatability of coating characteristics in atmospheric plasma spraying," *Sci. direct*, vol. 113, no. March, pp. 530–535, 2023.
- [97] X. J. Lu and P. Xiao, "Constrained sintering of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings on metal substrates produced from electrophoretic deposition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2613–2621, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.016.
- [98] J. D. Osorio, J. P. Hernández-Ortiz, and A. Toro, "Microstructure characterization of thermal barrier coating systems after controlled exposure to a high temperature," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4663–4671, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.007.
- [99] S. J. Kim, S. M. Lee, Y. S. Oh, H. T. Kim, B. K. Jang, and S. Kim, "Characteristics of bulk and coating in Gd<sub>2-x</sub>Zr<sub>2+x</sub>O<sub>7+0.5x</sub> (x = 0.0, 0.5, 1.0) system for thermal barrier coatings," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 6, pp. 652–658, 2016, doi: 10.4191/kcers.2016.53.6.652.
- [100] D. Fang, S. Deng, H. Liao, and C. Coddet, "The effect of robot kinematics on the coating thickness uniformity," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 796–804, 2010, doi: 10.1007/s11666-010-9470-7.