



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

“Estudio de la interacción de cenizas volcánicas con el sistema cerámico de zirconato de
lantano y gadolinio sintetizado por reacción en estado sólido”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA:
ING. ELIZABETH CAMACHO FRANCO**

**Director de Tesis
DR. JUAN ZÁRATE MEDINA**

**Co-director de Tesis
DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA
CINVESTAV UNIDAD QUERÉTARO**

Morelia, Michoacán, septiembre 2023.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



Instituto de Investigación en Metalurgia y
Materiales

Of. Núm. IIMM-ST-01-2023

DR. JUAN ZARATE MEDINA	(PRESIDENTE)
DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA	(CO-PRESIDENTE)
DR. CARLOS ALBERTO LÉON PATIÑO	(VOCAL)
DR. RICARDO MORALES ESTRELLA	(VOCAL)
DR. IGNACIO MEJÍA GRANADOS	(VOCAL)
DR. JORGE ALEJANDRO VERDUZCO MARTINEZ	(SUPLENTE)

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado la **ING. ELIZABETH CAMACHO FRANCO**, quien está inscrita en el programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en **TRES SEMANAS** para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación de la estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONAHCYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

U. M. S. N. H.

Morelia Mich. a 15 de Agosto de 2023



Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez
Sub-Director Técnico

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

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Edificio "U" Ciudad Universitaria
Morelia Mich. C.P. 58060
México.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el soporte económico brindado durante el desarrollo de este trabajo a través del proyecto 287852 con CVU 888268.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por la accesibilidad a sus instalaciones como laboratorios y equipos brindados.

Al Dr. Zárate y al Dr. Muñoz por haberme brindado sus conocimientos y apoyo como asesores, por guiarme en este camino de la investigación y además agradecerles su valioso tiempo y paciencia invertido en mí.

Quiero agradecer también a todos los maestros que me impartieron clases durante la maestría, a mis sinodales, Dra. Diana, Dr. Carlos, Dr. Ricardo, Dr. Ignacio; por los consejos y recomendaciones para que este trabajo fuese mejorando, también a todos los técnicos que colaboraron con su trabajo para la obtención de resultados y por último a mis compañeros Quetzalmaflor, Anabel y Filio, por su ayuda, consejos y apoyo moral.

A mi mamá y a mi hijo ya que sin ellos no lo hubiera logrado.

A José Luis, por todo el amor, apoyo, consejos y paciencia.

A Loki por desvelarse conmigo cada noche de trabajo.

DEDICATORIAS

A mi familia.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 HIPÓTESIS	4
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Materiales cerámicos	5
2.2 Recubrimientos	6
2.2.1 Recubrimientos de barrera térmica	7
2.2.2 Requerimientos de un TBC	9
2.2.3 Propiedades mecánicas	9
2.3 Materiales utilizados como recubrimientos de barrera térmica	14
2.3.1 Óxido de zirconio	15
2.3.2 Zirconia estabilizada con itria	17
2.4 Nuevos materiales	19
2.4.1 Zirconatos de tierras raras	19
2.4.2 Estructura pirocloro	23
2.5 Mecanismos de falla de los TBC	24
2.5.1 Aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS) y cenizas volcánicas (VAs) ..	26
2.5.2 Silicatos de tierras raras con estructura apatita	30
2.6 Silicatos	31

2.6.1	Óxido de silicio	31
2.6.2	Feldespatos	33
2.6.3	Feldespatos plagioclasas	35
2.7	Métodos de síntesis de zirconatos de tierras raras	36
2.7.1	Síntesis por reacción en estado sólido	39
2.8	Interacción entre LGZO:VAs	39
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
3.1	Materiales precursores del sistema cerámico	42
3.2	Síntesis del sistema cerámico $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	42
3.3	Caracterización química, estructural y morfológica de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	43
3.4	Comportamiento térmico de las VAs	43
3.5	Caracterización química, estructural y morfológica de las VAs	44
3.6	Preparación y procesamiento de mezclas para la interacción de LGZO:VAs	45
3.7	Propiedades mecánicas de LGZO:VAs	45
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1	Análisis termodinámico de la fase pirocloro en $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	47
4.2	Caracterización química, estructural y morfológica de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	49
4.2.1	Determinación de las fases de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	49
4.2.2	Morfología y distribución de tamaño de partícula de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$	53
4.2.3	Identificación de los enlaces moleculares de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ mediante análisis de FTIR	58
4.3	Caracterización química, estructural y morfológica de las VAs	59
4.3.1	Determinación de las fases de las VAs	59
4.3.2	Morfología y distribución del tamaño de partículas de las VAs	62
4.3.3	Composición química elemental de las VAs	63
4.3.4	Identificación de los enlaces moleculares de las VAs mediante análisis FTIR ...	66
4.4	Caracterización química, estructural y morfológica de las mezclas LGZO:VAs	68
4.4.1	Identificación de los productos de reacción entre LGZO:VAs	69
4.4.2	Productos de cristalización reactiva	70
4.4.3	Productos de cristalización intrínseca	71
4.4.4	Morfología de los productos de reacción	74
4.4.5	Propiedades mecánicas de LGZO:VAs	80
5.	CONCLUSIONES	84
6.	RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	85
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema del proceso de fabricación de materiales cerámicos. Tomada de [16]...	5
Figura 2.2	Esquema de las partes que componen un TBC [21]	8
Figura 2.3	Curva típica de carga aplicada frente a desplazamiento producida en un ensayo de nanoindentación. La flecha de color rojo señala la curva de carga y la verde, la curva de descarga. El desplazamiento plástico (h_p), el desplazamiento final (h_f) y el desplazamiento total (h_t), también se indican en esta figura	10
Figura 2.4	Esquema de las 3 etapas de un ensayo de indentación: (a) primer contacto con la superficie, (b) a carga máxima y (c) una vez retirada la carga. Se indican además el desplazamiento elástico (h_s) y el desplazamiento plástico (h_p)	11
Figura 2.5	Esquematización de la periferia de una huella normal (a), una huella con "sink-in" (b) y una huella con "pile-up" (c)	14
Figura 2.6	Esquematización de las estructuras polimórficas de ZrO_2 . Arriba: • zirconio, ○ oxígeno. Abajo: zirconio (en rojo), oxígeno (azul, amarillo). El cuarto oxígeno en (c) se encuentra tan alejado que no se ha representado [36]	16
Figura 2.7	Diagrama de fase de la zirconia estabilizada con itria [48]	18
Figura 2.8	Diagrama de fase de $La_2Zr_2O_7$. Tomada de [58]	21
Figura 2.9	Diagrama de fase de $Gd_2Zr_2O_7$. Tomada de [58]	21
Figura 2.10	Diagrama de fase ternario del $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ a una temperatura de 1500 °C. Tomada de [58]	22
Figura 2.11	Comparación de (a) una estructura fluorita desordenada y (b) una celda unitaria de pirocloro. Tomada de [60]	24
Figura 2.12	Mecanismos de falla (a) intrínsecos y (b) extrínsecos que muestran una descripción general del fenómeno asociado a su formación en un TBC producido por EB-PVD [8].....	26
Figura 2.13	Estructura de apatita hexagonal $(La_{9.33}(SiO_4)_6O_2)$. Tomada de [78]	30
Figura 2.14	Tetraedro con enlace silicio-oxígeno. Tomada de [80]	31
Figura 2.15	Disposición de los tetraedros de sílice: (a) ortosilicato, (b) piroxilicato, (c) cadena y (d) anillo. Tomada de [80]	32
Figura 2.16	La disposición de los átomos de silicio y oxígeno en una celda unitaria de	

	cristobalita, un polimorfo de SiO_2 . Tomada de [80]	32
Figura 2.17	Esquemas bidimensionales de la estructura de (a) dióxido de silicio cristalino y (b) dióxido de silicio no cristalino. Tomada de [80]	33
Figura 2.18	Nomenclatura de la serie de los feldespatos plagioclasas y de los feldespatos alcalinos de alta temperatura. Tomada de [83]	34
Figura 2.19	Ruta de síntesis de LGZO mediante sol-gel (a), y patrones de difracción a diferentes cantidades. Tomada de [99]	38
Figura 2.20	Esquema de la interdifusión resultante de la reacción en estado sólido	39
Figura 3.1	Diagrama de flujo del procedimiento experimental del presente proyecto de investigación	41
Figura 4.1	Patrones de difracción de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO procesados por molienda mecánica	50
Figura 4.2	Patrones de difracción de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h, b) corrimiento del pico principal de la estructura pirocloro en el rango de 26 a 32°, c) ajuste lineal del parámetro de red	52
Figura 4.3	Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO procesados por molienda mecánica	54
Figura 4.4	Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h	55
Figura 4.5	Micrografías del mapeo químico elemental de LZO sintetizado por reacción en estado sólido	55
Figura 4.6	Micrografías del mapeo químico elemental de LGZO 0.4 sintetizado por reacción en estado sólido	56
Figura 4.7	Micrografías del mapeo químico elemental de LGZO 0.6 sintetizado por reacción en estado sólido	56
Figura 4.8	Micrografías del mapeo químico elemental de GZO sintetizado por reacción en estado sólido	56
Figura 4.9	Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h	57

Figura 4.10	Espectros de infrarrojo de las partículas del sistema cerámico sintetizados por reacción en estado sólido y tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h	59
Figura 4.11	Patrón de difracción de las cenizas del volcán Popocatepetl	61
Figura 4.12	(a) Morfología y (b) distribución de tamaño de partícula para las cenizas del Popocatepetl	63
Figura 4.13	Micrografía y mapeo químico elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural	64
Figura 4.14	a) Cenizas en estado natural compactadas y b) compacto de cenizas fundidas a 1250 °C por 1 h	65
Figura 4.15	Micrografía y mapeo químico elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl tratadas térmicamente a 1250 °C	66
Figura 4.16	Espectros de infrarrojo de las partículas en estado natural de las cenizas del volcán Popocatepetl	67
Figura 4.17	Mezclas compactadas y homogenizadas de LGZO:VAs con una relación en nada de 60:40 % peso, tratadas térmicamente (a-d) por 1 h y (e-h) por 10 h	68
Figura 4.18	Patrones de difracción de las interacciones entre la ceniza del volcán Popocatepetl y el sistema cerámico (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 Y (d) GZO tratados térmicamente a 1250 °C durante 1 h	72
Figura 4.19	Patrones de difracción de las interacciones entre la ceniza del volcán Popocatepetl y el sistema cerámico (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1250 °C durante 10 h	73
Figura 4.20	Imágenes MEB de la superficie de las pastillas, observando su morfología y crecimiento, para (a) muestras tratadas a 1 h y (b) muestras tratadas a 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea	75
Figura 4.21	Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LZO:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea	77
Figura 4.22	Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LGZO 0.4:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia	

	cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea	78
Figura 4.23	Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LGZO 0.6:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea	79
Figura 4.24	Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre GZO:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea	80
Figura 4.25	Curvas de carga vs profundidad de penetración de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO mezclados con VAs y tratados a 1250 °C por 10 h	81
Figura 4.26	Módulo elástico y dureza de los zirconatos de lantano y gadolinio tratados térmicamente a 1250 °C durante 1 h mediante nanoindentación	83
Figura 4.27	Módulo elástico y dureza de los zirconatos de lantano y gadolinio tratados térmicamente a 1250 °C durante 10 h mediante nanoindentación	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Parámetros de celda y estructurales de la zirconia: fases monoclinica, tetragonal y cúbica [35]	17
Tabla 2.2	Propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la 7YSZ, zirconato de lantano y zirconato de gadolinio [19,49-52]	19
Tabla 2.3	Fases presentes en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Tomada de [56]	20
Tabla 3.1	Relación molar y abreviatura de los sistemas cerámicos desarrollados	42
Tabla 4.1	Energías libres teóricas de las mezclas de solución sólida para $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1	48
Tabla 4.2	Parámetros estructurales de los sistemas cerámicos de la fase pirocloro con estructura cristalina cúbica y grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227)	52
Tabla 4.3	Parámetros estructurales de las fases de las cenizas del volcán Popocatepetl	61
Tabla 4.4	Composición química elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural medidas por FRX	64
Tabla 4.5	Composición química elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl tratadas térmicamente a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ y medidas por FRX	66
Tabla 4.6	Clasificación de los productos de reacción obtenidos en las interacciones del sistema cerámico $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y las VAs del Popocatepetl	75
Tabla 4.7	Valores del módulo elástico reducido y de dureza correspondientes a las mezclas entre LGZO:VAs tratados térmicamente a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 y 10 h ...	82

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

CMAS	Aluminosilicatos de calcio y magnesio
TC	Capa superior cerámica
VAs	Cenizas volcánicas
DRX	Difracción de Rayos-X
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
FRX	Fluorescencia de Rayos-X
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
TBC	<i>Thermal Barrier Coating</i>
GZO	Zirconato de gadolinio
LZO	Zirconato de lantano
LGZO	Zirconato de lantano y gadolinio
c-ZrO ₂	Zirconia cúbica
YSZ	Zirconia estabilizada con itria
<i>m</i> -ZrO ₂	Zirconia monoclinica
<i>t'</i> -ZrO ₂	Zirconia tetragonal

SÍMBOLOS

Ab	Albita
An	Anortita
H	Dureza
E_{red}	Módulo elástico reducido
Or	Ortoclase

RESUMEN

Los zirconatos de tierras raras son candidatos para sustituir a la zirconia estabilizada con itria en los recubrimientos de barreras térmicas (TBC) debido a su estabilidad de fase a altas temperaturas y a su resistencia a las partículas de base en aluminosilicatos de calcio y magnesio como lo son las cenizas volcánicas (VAs), y a su vez, contar con una buena dureza y módulo de elasticidad, propiedades importantes a evaluar para observar la resistencia al impacto del material.

La presente investigación, tiene como objetivo estudiar los productos de reacción generados por la interacción entre los zirconatos de lantano y gadolinio (LGZO) con cenizas del volcán Popocatepetl. Con esta finalidad, se sintetizaron compuestos del sistema LGZO con estructura tipo pirocloro mediante el método de reacción en estado sólido asistido por molienda mecánica y se mezclaron con las VAs en estado natural, los cuales se compactaron y trataron térmicamente a 1250 °C durante 1 y 10 h. Se utilizaron las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para determinar las características de los materiales y los productos de reacción entre estos dos, posteriormente las mezclas se sometieron a una prueba de nanoindentación.

Con los resultados obtenidos se corroboró la formación de la fase pirocloro en todos los sistemas cerámicos. En cuanto a las VAs, se confirmó la presencia de fases ricas en Si. Se encontró como producto de cristalización reactiva a la fase apatita, silicatos de La y Gd y anortita, fases que pueden mejorar el efecto de mitigación contra la infiltración de VAs y mejorar la resistencia del TBC, también se encontraron productos de reprecipitación base ZrO_2 . En cuanto a la interacción entre los dos componentes de lantano y gadolinio se observó que existe una mejora en las propiedades mecánicas analizadas, en donde una alta dureza y un bajo módulo de elasticidad contraresta daños causados por partículas a base de aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS), incluyendo cenizas volcánicas.

Palabras clave: zirconatos de tierras raras, pirocloro, reacción en estado sólido, TBC, cenizas volcánicas.

ABSTRACT

Rare earth zirconates are candidates to replace yttria-stabilized zirconia in thermal barrier coatings (TBC) due to their phase stability at high temperatures and their resistance to base particles in calcium and magnesium aluminosilicates such as volcanic ash (VAs), and in turn, have good hardness and modulus of elasticity, important properties to evaluate and observe the impact resistance of the material.

The objective of this research work is to study the reaction products generated by the interaction between lanthanum and gadolinium zirconates (LGZO) with ash from the Popocatepetl volcano. For this purpose, compounds of the LGZO system with a pyrochlore-type structure were synthesized using the solid-state reaction method assisted by mechanical grinding and were mixed with the VAs in their natural state, which were compacted and thermally treated at 1250 °C for 1 and 10 a.m. The characterization techniques of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to determine the characteristics of the materials and the reaction products between these two, subsequently The mixtures were subjected to a nanoindentation test.

With the results obtained, the formation of the pyrochlore phase in all-ceramic systems was confirmed. Regarding the VAs, the presence of Si-rich phases was confirmed. Reactive crystallization products were found in the apatite phase, La and Gd silicates, and anorthite, phases that can improve the mitigation effect against the infiltration of VAs and improve the resistance of the TBC. ZrO₂-based reprecipitation products were also found. Regarding the interaction between the two components of lanthanum and gadolinium, it was observed that there is an improvement in the mechanical properties analyzed, where a high hardness and a low modulus of elasticity counteracts damage caused by particles based on calcium and magnesium aluminosilicates (CMAS), including volcanic ash.

1 INTRODUCCIÓN

En la ingeniería aeronáutica se utilizan los recubrimientos de barrera térmica (TBC) los cuales sirven para proteger los sustratos metálicos, sobre todo en secciones en donde se eleva la temperatura, como lo son las turbinas de gas y los motores, esto con el propósito de mejorar su fiabilidad y durabilidad, además de la eficiencia de los motores [1, 2]. Los TBC están conformados por 4 capas principales de las cuales la capa superior cerámica (TC), es la más importante debido a que su función es brindar una protección térmica, mecánica y química, asimismo esta capa está expuesta directamente a los ambientes corrosivos y demás daños que le pueda causar el ambiente [3-6], tal es el caso de la exposición a compuestos a base de silicio también llamados aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS) como lo es la arena, polvo, escombros e incluso cenizas volcánicas (VAs). Se ha demostrado que a niveles de exposición ya sean leves o moderados, los CMAS se funden y se depositan en el TC y hasta cierto punto, generan una reacción química directa con los componentes del TBC. Las interacciones termomecánicas pueden llegar a acelerar la falla del TBC y los componentes subyacentes mediante la infiltración de CMAS en la TC porosa, debido a la degradación de la microestructura, sinterización y espalación [7, 8]. A lo largo del tiempo, ha habido una actividad volcánica constante, la cual ha contribuido al crecimiento de esta problemática impidiendo el tránsito seguro de las aeronaves, como el acontecimiento ocurrido en el 2010 con la erupción del volcán *Eyjafjallajökull*, el cual detuvo por completo la actividad aérea en gran parte de Europa [9].

En el territorio mexicano, existen 24 volcanes que de acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (SGM), 12 están activos, destacando al volcán Popocatepetl [10], por lo tanto, México presenta una continua actividad volcánica que conlleva a una fuerte acumulación de partículas a base de silicio en el ambiente, poniendo en peligro la aviación regional [11]. Por otro lado, en los últimos años, se ha empleado a la zirconia tetragonal parcialmente estabilizada con 7 % en peso de itria (7YSZ) como TC, debido a que soporta altas temperaturas [12]. Sin embargo, esa temperatura está limitada a 1200 °C, ya que por encima de dicha temperatura los CMAS aceleran drásticamente la desestabilización en su

fase tetragonal (t') a lo largo de los ciclos térmicos, resultando como consecuencia una transformación de t' -7YSZ a la fase monoclinica del ZrO_2 (m) [9, 12, 13]. Hay que mencionar, además, que los volcanes están siendo continuamente monitoreados, no obstante, no existen reportes sobre el daño que pueden llegar a tener sobre los TBC. De modo que, en la literatura se ha encontrado la existencia de 3 ensayos [8] para la comprensión de dicho daño: en recubrimientos, en cerámicos sinterizados y en la mezcla de polvos, este último se refiere más a una simulación de una infiltración en donde los componentes interaccionan al 100 %, es por ello que pocos investigadores han realizado una mezcla de polvos, en donde estudien su interacción y con ello el entendimiento de los mecanismos de formación, identificación y cuantificación de los productos de reacción.

Por lo anterior, existe el interés de investigar nuevos materiales, que sean capaces de soportar temperaturas mayores a la que el 7YSZ es capaz, sin sufrir alteraciones en su estructura, como lo es en el caso de los zirconatos de tierras raras con fórmula general $RE_2Zr_2O_7$ (donde RE es un elemento trivalente de tierras raras), los cuales cuentan con esta propiedad. En particular, los zirconatos con estructura pirocloro se caracterizan por ser estables en fases únicas hasta su punto de fusión [7]. Así, por ejemplo, los zirconatos de lantano ($La_2Zr_2O_7$, LZO) y zirconato de gadolinio ($Gd_2Zr_2O_7$, GZO) cuentan con excelentes propiedades térmicas, siendo candidatos para sustituir al 7YSZ, más aún, porque al interaccionar con los compuestos a base de Si fundidos, tanto el GZO, como el LZO muestran la formación de productos de reacción con alto contenido de Si y Ca, formando estructuras de fase apatita con fórmula $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ [9, 14, 15], tal fase se considera como un mecanismo de mitigación contra la infiltración de este tipo de partículas. Por lo tanto, en el presente proyecto se tiene como propósito sintetizar por reacción en estado sólido asistido por molienda mecánica al zirconato de lantano y gadolinio ($LaGd_2Zr_2O_7$, LGZO), y estudiar los productos de reacción generados por la interacción de las VAs naturales del volcán Popocatepetl con el LGZO.

1.1 Justificación

Es un hecho que la sociedad ha optado por elegir a las aeronaves como medio de transporte debido a su amplia cobertura, rapidez, fiabilidad y seguridad. Sin embargo, esta última se ha visto afectada ya que, durante el funcionamiento de la aeronave, las turbinas de gas se enfrentan a numerosos fenómenos que dañan al TBC, como por ejemplo las VAs presentes en el aire del medio ambiente, las cuales al infiltrarse en los TBC, se funden debido a las altas temperaturas a las que funcionan las aeronaves cambiando su microestructura, además de provocar degradación y erosión, implicando un riesgo para la vida útil del motor y a su vez la seguridad civil. Es por esta razón que este proyecto busca sintetizar compuestos cerámicos de LGZO mediante una ruta de síntesis simple, con diferente relación molar que al interaccionar con las VAs, simulando una infiltración completa (impacto tecnológico), permita la formación de fases tipo apatita, debido a que la formación de esta estructura el daño relacionado con las VAs se minimiza (impacto científico). Una vez obtenida la mejor relación molar, está podrá ser candidata para sustituir al 7YSZ como TBC, mejorando su funcionamiento (impacto económico/ social).

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo General*

Sintetizar el sistema cerámico LGZO por reacción en estado sólido y estudiar los productos de reacción generados por la interacción con cenizas del volcán Popocatepetl mediante caracterización fisicoquímica.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

1. Sintetizar compuestos del sistema LGZO con estructura tipo pirocloro mediante el método de reacción en estado sólido, previa homogenización por molienda mecánica.
2. Realizar la caracterización química, estructural y morfológica al sistema $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$, así como también a las cenizas volcánicas en su estado natural, utilizando las técnicas de DRX, MEB Y FTIR.

3. Realizar la interacción del LGZO con cenizas del volcán Popocatepetl mediante homogenizado mecánico y tratamiento térmico de muestras obtenidas por prensado uniaxial de los polvos mezclados.
4. Identificar los productos de reacción generados por la interacción del cerámico con las cenizas volcánicas, mediante caracterización estructural y morfológica, usando las técnicas de DRX y MEB.
5. Determinar las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad de las interacciones LGZO:VAs, mediante la técnica de nanoindentación.

1.3 Hipótesis

Usando la ruta de síntesis en estado sólido asistido por molienda mecánica es posible obtener polvos cerámicos de zirconatos de elementos de tierras raras con alta pureza y estabilidad cristalina. Mezclando estos polvos con cenizas volcánicas y tratándolos térmicamente a altas temperaturas se generarán productos de reacción que variarán de acuerdo al porcentaje molar del LGZO, por lo que debe de existir en el sistema una concentración molar que promueva la formación de fases de silicatos tipo apatita en contacto con cenizas volcánicas, dichas fases precipitadas proveerán de una mayor resistencia a la infiltración de cenizas volcánicas en un sistema de recubrimiento real. De esta manera se tendrá un material alternativo a la zirconia estabilizada con itria (YSZ) que conlleve una mayor resistencia contra cenizas volcánicas y estabilidad de fase a elevadas temperaturas.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el siguiente capítulo se hace una recopilación de los conceptos y estudios previos, necesarios para comprender la presente investigación. Se hablará de los materiales cerámicos utilizados como recubrimientos, su clasificación, así como los requerimientos que deben contener. Así mismo, se profundizará en los nuevos materiales compuestos de zirconatos de tierras raras y óxido de zirconio. En seguida se adentrará en las problemáticas que suelen tener los recubrimientos, así como la posible solución que se pretende dar con este trabajo.

2.1 Materiales cerámicos

En el mundo de los materiales, existen los productos denominados *materiales cerámicos avanzados* los cuales presentan ciertas diferencias a los cerámicos convencionales, como la composición química, propiedades y métodos de síntesis para su obtención. En sí, se pueden definir como materiales inorgánicos, los cuales cuentan con una microestructura controlada, formados por granos cristalinos finos del orden de los micrómetros, constituidos principalmente por compuestos puros; mayoritariamente de óxidos, carburos, boruros y nitruros, con el objetivo de obtener propiedades mejoradas que permitan lograr funciones específicas. Además, se considera a un cerámico a aquel material inorgánico no metálico, que está conformado por la compactación de polvo y consolidado por la acción de calor mediante una etapa de tratamiento térmico (su proceso de fabricación se presenta de forma esquemática en la Figura 2.1, que coadyuve a conseguir las propiedades finales solicitadas.

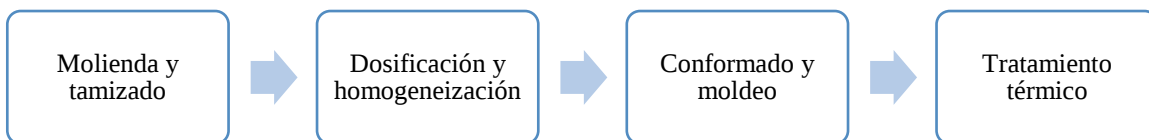


Figura 2.1 Esquema del proceso de fabricación de materiales cerámicos. Tomada de [16].

Los materiales cerámicos avanzados presentan fuertes enlaces atómicos iónico y/o covalentes, proporcionando propiedades como lo son la elevada refractariedad, inercia química, dureza, resistencia al desgaste, rigidez, un alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica, estabilidad química y térmica y elevada resistencia a la compresión, lo cual ayuda a superar la fragilidad, fatiga, la baja resistencia al choque térmico y evita la corrosión. Además, presentan varias estructuras cristalinas en donde los iones de las celdas unitarias se colocan en sitios específicos de la red, proporcionando un equilibrio necesario entre las cargas [17, 18]. Estas características y propiedades, los hacen candidatos para aplicaciones industriales, por ejemplo, en recubrimientos de barreras térmicas.

2.2 Recubrimientos

Los recubrimientos se depositan sobre la superficie de los materiales con el objetivo de mejorar el rendimiento de las herramientas y componentes estructurales con las que cuenta dicho material. Actualmente, estos recubrimientos ayudan a aumentar la fiabilidad de algunas máquinas, con la disminución de gastos en mantenimiento y la prolongación de la durabilidad, con el fin de ser materiales más competitivos en el mercado.

Dependiendo de las necesidades que requiere una máquina, es el tipo de recubrimiento a emplear. Los recubrimientos se pueden clasificar en [19]:

1. Recubrimientos protectores: proporcionan una vida útil más larga en las piezas para condiciones extremas de trabajo.
2. Recubrimientos tecnológicos: protegen la superficie de las piezas durante las operaciones de elaboración.
3. Recubrimientos estructurales: reconstruyen las dimensiones y las formas geométricas de las piezas, además proporcionan propiedades a sus superficies.

El propósito de la presente tesis, se centra en la fabricación de un material candidato como recubrimiento protector de los cuales en seguida se describirán algunos de los tipos existentes de esta clase y algunos materiales utilizados [19]:

1. Recubrimientos resistentes a altas temperaturas: para fabricar materiales refractarios, es necesario que cuenten con buenas propiedades resistentes tanto mecánicas como de estabilidad química a elevadas temperaturas de servicio. Los materiales más utilizados para este tipo de recubrimientos son mayormente aleaciones a base de níquel.
2. Recubrimientos resistentes a la erosión: se utilizan para resistir a la erosión, que es la propiedad del material para no destruirse bajo la acción de flujos de gas, líquido o partículas sólidas, así como el fenómeno de la cavitación y bajo las descargas eléctricas. Los materiales más comunes para este tipo de recubrimientos son base carburos de wolframio y cromo.
3. Recubrimientos refractarios o barreras térmicas: estos son materiales frágiles que tienen la capacidad de resistir tensiones térmicas sin llegar a destruirse. Su resistencia a altas temperaturas suele determinarse por el gradiente de temperaturas o cantidad de ciclos de calentamiento y enfriamiento (fatiga térmica) que puede llegar a soportar el material antes de agrietarse o incluso destruirse. Los materiales más utilizados para estos fines son los óxidos de zirconio, itrio y cerio, ya que tienen baja conductividad térmica y su temperatura de fusión es elevada.

2.2.1 Recubrimientos de barrera térmica

En la década de 1970 se comenzaron a estudiar los recubrimientos de barrera térmica, mejor conocidos como TBC por sus siglas en inglés (*Thermal Barrier Coatings*) como una técnica para ampliar el rango de temperatura proporcionada por los sistemas de refrigeración por aire de primera generación que se utilizaban como protección de las secciones de altas temperaturas de las turbinas de gas en las aeronaves [20].

Los TBC modernos constan típicamente de cuatro componentes primarios (Figura 2.2), los cuales tienen funciones y propiedades específicas; primeramente se encuentra un sustrato (SA) que está hecho de una aleación a base de níquel siendo este el encargado de soportar la carga del TBC; seguido se encuentra una capa de unión metálica (BC) que contiene aluminio, la cual tiene como propósito proteger contra la corrosión y la oxidación

del SA y a su vez de mejorar la unión entre la capa cerámica y el SA; como tercer componente se encuentra el óxido crecido térmicamente (TGO), fabricado predominantemente de α - Al_2O_3 , este se forma entre la BC y la capa superior cerámica como resultado de la oxidación de la BC durante la exposición a altas temperaturas. Por último, se encuentra una capa superior cerámica (TC) la cual, brinda protección térmica, mecánica y química, siendo la más importante del diseño de los TBC, ya que se encuentra directamente expuesta a los ambientes corrosivos, oxidativos y agresivos de operación. Por otra parte, debido a las interacciones mecánicas y de difusión acopladas entre el recubrimiento cerámico y el sustrato, es necesario considerar los TBC como un sistema multimaterial complejo, integrado y en evolución en lugar de simplemente un recubrimiento cerámico aislante térmico. Todo el sistema es dinámico y todos los componentes interactúan entre sí para controlar el rendimiento y la durabilidad [9, 12].

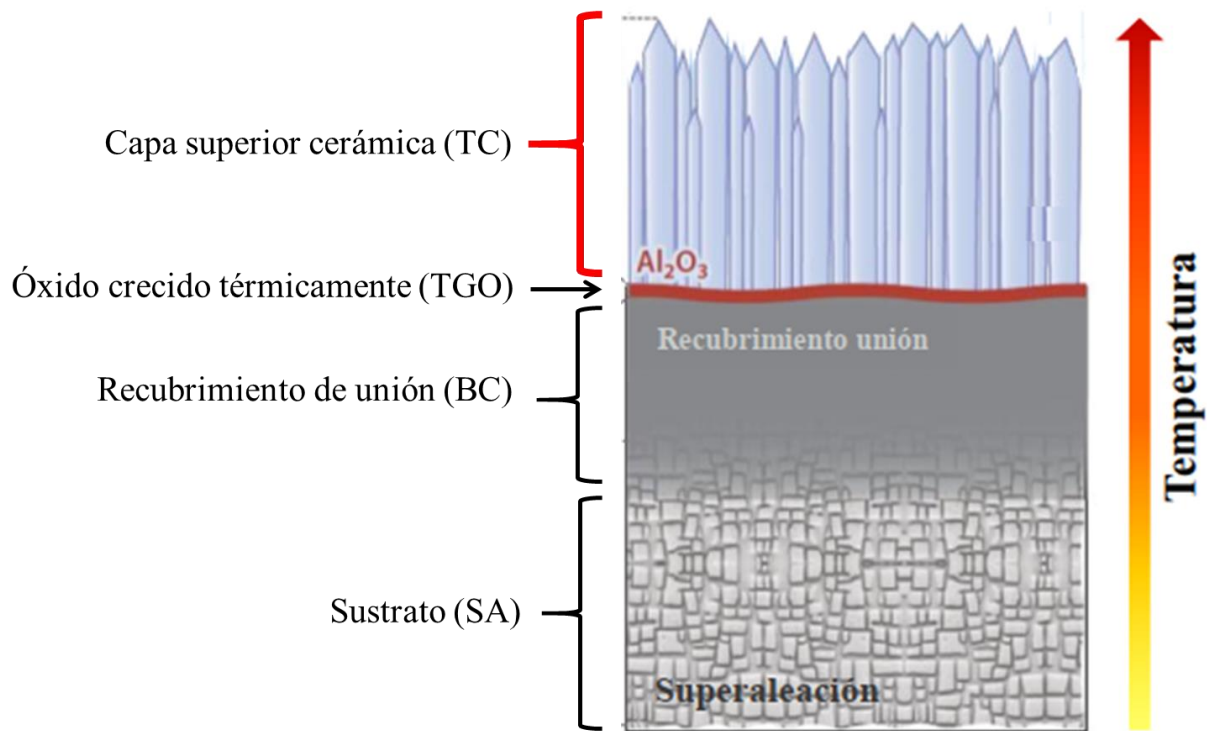


Figura 2.2 Esquema de las partes que componen un TBC [21].

2.2.2 *Requerimientos de un TBC*

Como se mencionó anteriormente, el TC es el componente más importante debido a que está directamente expuesto al ambiente, por lo que debe de exhibir ciertas propiedades fisicoquímicas, como lo es la baja conductividad térmica, alta resistencia a la sinterización, estabilidad de fase a altas temperaturas, etc.

El TC suele tener un grosor que está en el rango de 100 a 1000 μm , así mismo suele contar con un nivel de porosidad alrededor del 15-20% el cual es esencial para disminuir aún más la conductividad térmica. Se requiere que la conductividad térmica sea muy baja debido a que con esta propiedad el TBC podrá soportar ambientes a mayores temperaturas mientras se transfieren cantidades bajas de calor a las capas internas para que la temperatura del metal base se mantenga por debajo de su punto de fusión y así se mantenga dentro del rango de temperatura idóneo para un trabajo de operación más seguro.

2.2.3 *Propiedades Mecánicas*

Las propiedades mecánicas de los materiales sirven para determinar su comportamiento al ser sujetos a esfuerzos mecánicos. Entre estas propiedades se encuentran el módulo de elasticidad, ductilidad, dureza y varias medidas de resistencia. Este tipo de propiedades son relevantes en su diseño, ya que el funcionamiento y desempeño de los productos dependen de su capacidad para resistir deformaciones bajo los esfuerzos que enfrentan en el servicio [22]. Tal es el caso, del estudio del presente trabajo. Además, los materiales cerámicos cuentan con interesantes propiedades mecánicas como resistencia a la tracción (principalmente dada como resistencia a la flexión) y tenacidad a la fractura en comparación con los metales y los polímeros, lo que los hace atractivos para estas aplicaciones [23].

La indentación es una técnica basada en el análisis de la deformación local provocada por un indentador cuando aplica una carga sobre una superficie. Por su parte, durante el proceso de nanoindentación, el transductor aplica una fuerza y el desplazamiento de la sonda se mide continuamente para producir una curva tradicional de fuerza frente a desplazamiento

(Figura 2.3). La curva resultante de fuerza frente a desplazamiento sirve como "huella digital mecánica" del material, a partir de la cual se pueden determinar las propiedades cuantitativas del material a nanoescala.

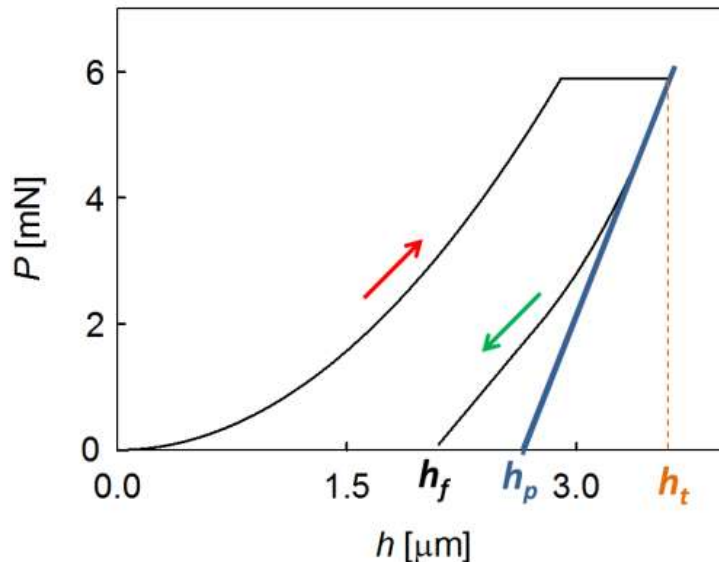


Figura 2.3 Curva típica de carga aplicada frente a desplazamiento producida en un ensayo de nanoindentación. La flecha de color rojo señala la curva de carga y la verde, la curva de descarga. El desplazamiento plástico (h_p), el desplazamiento final (h_f) y el desplazamiento total (h_t), también se indican en esta Figura.

El análisis de la curva fuerza vs. desplazamiento medida (particularmente el segmento de descarga) proporciona información cuantitativa sobre las propiedades mecánicas de la muestra. Los valores que normalmente se obtienen de las pruebas de nanoindentación cuasi-estática son módulo elástico reducido (E_{red}) y dureza (H). Sin embargo, también se puede obtener otra información, como la tenacidad a la fractura, la rigidez, la fuerza de delaminación y el espesor de la película.

La nanoindentación puede realizarse mediante dos tipos de ensayos: estáticos y dinámicos, estos últimos consisten en que el indentador choca con la muestra y se mide la deformación resultante, ya sea plástica y/o elástica, en cuanto a los ensayos estáticos, estos determinan la deformación plástica causada por el indentador. Para la realización de estos ensayos se pueden emplear diferentes dispositivos como: ultrasonidos, escleroscopios o durómetros [24].

El modelo de Doerner y Nix se basó en los estudios realizados por Sneddon sobre la deformación que sufre un material elástico e isotrópico [25] que es provocada por un indentador cilíndrico plano. Por lo tanto, Doerner y Nix propusieron una metodología para analizar la curva de descarga con un indentador con punta Berkovich o Vickers, y así poder obtener la magnitud de la dureza y el módulo elástico de una muestra. Para mayor comprensión, en la Figura 2.4 se esquematiza la secuencia desarrollada por un ensayo de indentación, en donde comienza con un primer contacto efectuado entre el indentador y la muestra, seguido de una deformación de la muestra a carga máxima y finalmente ocurre una indentación residual una vez que se retira la carga.

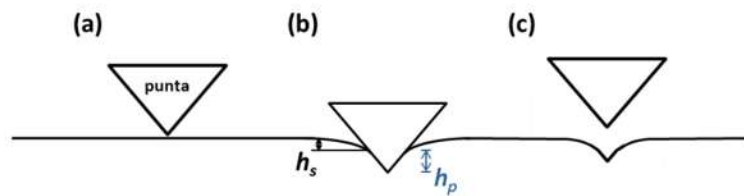


Figura 2.4 Esquema de las 3 etapas de un ensayo de indentación: (a) primer contacto con la superficie, (b) a carga máxima y (c) una vez retirada la carga. Se indican además el desplazamiento elástico (h_s) y el desplazamiento plástico (h_p).

Además, Doerner y Nix observaron que, las curvas de carga-desplazamiento de la Figura 2.3, se presentaba para la mayoría de los materiales, mostrando un comportamiento lineal asociado con un área de contacto constante entre el indentador y la muestra. Este análisis propone que el desplazamiento plástico (h_p), que se refiere a la profundidad de deformación en la que el indentador se encuentra en contacto con la muestra, puede llegar a extraerse a partir de la intersección de la tangente de la curva de descarga con el eje de las abscisas en el punto de carga máxima. Por lo tanto, el desplazamiento plástico en el inicio de la descarga equivaldría en este modelo simplificado al desplazamiento total (h_t), menos el desplazamiento elástico que se muestra en la misma Figura.

La dureza (H), se deriva de h_p , por lo tanto:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

En donde P es la carga máxima aplicada y A_c es el área de contacto proyectada sobre la superficie inicial de la muestra. Para un indentador Berkovich:

$$A_c = 24.5h_p^2 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Entonces, la dureza se define como la resistencia que tiene un material en su superficie cuando es rayado o penetrado bajo una cierta fuerza estática que es ejercida por un objeto el cual no sufre deformaciones, como lo es el caso de un indentador con punta Berkovich o Vickers. Entre menor sea la huella que el indentador deje en el material analizado, más duro es el material, y en el caso de que la huella tenga una mayor penetración, quiere decir que el material es menos frágil [26, 27]. Además, la propiedad de dureza ayuda a medir otras propiedades como la ductilidad, asimismo permite medir de manera cualitativa la resistencia de un material.

Por otra parte, se pueden calcular las propiedades elásticas asumiendo el análisis de Sneddon [28]. En donde indica que, la pendiente de la curva, dP/dh , o rigidez de contacto (S), se expresa como:

$$S = \frac{dP}{dh} = 2\left(\frac{A_c}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}E_r = 2h_p\left(\frac{24.5}{\pi}\right)^{1/2}E_{red} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

El módulo elástico del material objeto de estudio, E , tiene relación con el módulo reducido, como se muestra en:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_0^2}{E_0} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde ν es el coeficiente de Poisson de la muestra y, ν_0 y E_0 , el coeficiente de Poisson y el módulo elástico para indentador. Debido a la naturaleza del material con el que está fabricado el indentador, mayormente de diamante, el segundo término de la ecuación se desprecia. Por lo tanto, el módulo elástico se calcula:

$$E = E_r(1 - \nu^2) = \frac{1}{2h_p} \frac{dP}{dh} \left(\frac{\pi}{24.5}\right)^{\frac{1}{2}} (1 - \nu^2) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde h_p y la pendiente dP/dh son resultados experimentales.

Ahora bien, Oliver y Pharr [29] descubrieron que la aproximación de Doerner y Nix (área de contacto y dP/dh constantes en el tramo superior de la curva de descarga) funcionaba si y sólo si el indentador era un cilíndrico plano, por lo que si se aplica para un indentador piramidal, cuya curva de descarga no es lineal, el valor de S obtenido depende de la porción de curva seleccionada para realizar el ajuste.

Por lo anterior, Oliver y Pharr realizaron experimentos de indentación en diferentes materiales, lo que les permitieron plantear una expresión analítica que describe la variación de P durante la curva de descarga:

$$P = A (h - h_f) m \quad \text{Ecuación 2.6}$$

donde A y m son constantes que dependen del material.

En particular, el análisis se fundamenta en el ajuste de esta ecuación a los datos experimentales para determinar los parámetros A , m y h_f y así, la derivación analítica de esta expresión para el punto de carga máxima permite la obtención de la magnitud de la rigidez de contacto $S = dP/dh$.

Ahora bien, para calcular el módulo de elasticidad reducido E_{red} se introduce en (Ecuación 2.3) un coeficiente de corrección β que depende del tipo de indentador usado [29]:

$$S = 2\beta \left(\frac{A_c}{\pi}\right)^{1/2} E_r \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Ese factor es innecesario en el caso de usar una punta plana ($\beta = 1$), pero por ejemplo, en el caso de un indentador Berkovich que fue el utilizado en el presente estudio, su magnitud es de $\beta = 1.0226$ [29].

A diferencia de Doerner y Nix, Oliver y Pharr argumentaron que la profundidad de contacto entre el indentador y la muestra, h_c , no puede calcularse a partir del punto de corte de la tangente de dP/dh a $P_{m\acute{a}x}$ (Figura 2.3) [30], sino que viene dado por:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad \text{Ecuación 2.8}$$

en donde h_s es el desplazamiento puramente elástico debido al hundimiento de la superficie.

El paso siguiente es determinar el área de contacto entre el indentador y la muestra. Suponiendo un ensayo ideal con una geometría Berkovich perfecta, la expresión sería similar a la Ecuación 2.2 substituyendo h_p por h_c :

$$A_c(h_c) = 24.5h_c^2 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

En este punto, cabe señalar que el análisis puso de manifiesto que un hundimiento excesivo de la superficie del material alrededor de la huella (conocido como “*sink-in*”, Figuras 2.4b y 2.5b) o un apilamiento en los bordes (o “*pile-up*”, Figura 2.5c) pueden producir imprecisiones en el cálculo del área de contacto. Pequeños efectos de “*sink-in*” vienen considerados implícitamente en el modelo, mientras que los de “*pile-up*” pueden despreciarse siempre que $h_f/h_t < 0.7$ [30, 31].

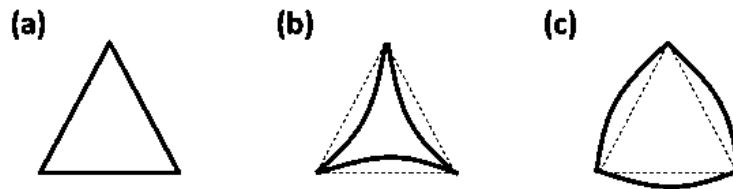


Figura 2.5 Esquematzación de la periferia de una huella normal (a), una huella con “*sink-in*” (b) y una huella con “*pile-up*” (c).

2.3 Materiales utilizados como recubrimientos de barrera térmica

Como se ha mencionado anteriormente, la cerámica avanzada se utiliza para aplicaciones donde un componente de un sistema de ingeniería está sujeto a altas cargas mecánicas, tribológicas, térmicas o químicas. Las cerámicas más empleadas son el dióxido de zirconio (ZrO_2), dióxido de silicio o también llamado sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3), YSZ, cordierita ($(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$), mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), espinela ($MgAl_2O_4$), cerámicas basadas en silicio, aluminio, oxígeno y nitrógeno (SiAlONs); carburo de silicio (SiC), nitruro de boro (BN), nitruro de titanio (TiN) y boruro de titanio (TiB). Algunos de éstos destacan en

aplicaciones de alta temperatura, como recubrimientos de barrera térmica donde hay elevada densidad, resistencia a la flexión, expansión térmica y baja conductividad térmica [32].

2.3.1 Óxido de zirconio

El zirconio es un elemento químico con número atómico 40, el cual se encuentra presente en la corteza terrestre, se puede hallar en dos formas; en el zircón (ZrSiO_4) y en el mineral badeleyita o también llamado dióxido de zirconio (ZrO_2).

El ZrO_2 presenta tres formas polimórficas, desde la temperatura ambiente hasta 1170 °C, la fase estable presenta simetría monoclinica. Ahora bien, entre las temperaturas de 1170 y 2370 °C, la fase estable tiene simetría tetragonal, y entre las temperaturas de 2370 °C y 2680 °C (punto de fusión), presentan simetría cúbica (Tabla 2.1) [33-35].



Especialmente la zirconia cúbica, con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, típico de una estructura fluorita, en el cual cada átomo de zirconio está coordinado con ocho oxígenos equidistantes, y a su vez cada átomo de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro átomos de zirconios, con una distancia de enlace Zr-O de 2.2 Å. Con este acomodo, los átomos de zirconios forman una red cúbica centrada en las caras y, por su parte, los átomos de oxígenos forman una red cúbica centrada en el cuerpo (Figura 2.6a).

En cuanto a la estructura tetragonal [$\text{P4}_2/\text{nmc}$], esta deriva de la estructura cúbica (Tabla 2.1) debido a la elongación de uno de sus tres ejes cristalográficos como se puede observar en la Figura 2.6b con el consiguiente desplazamiento de los átomos de oxígeno coplanares. Cada átomo de zirconio está rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro de ellos tienen una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro una distancia de 2.065 Å.

Por último, en la estructura monoclinica con grupo espacial [$\text{P2}_1/\text{c}$], cada átomo de zirconio está rodeado por siete átomos de oxígeno como se observa en la Figura 2.6c, de tal manera que está coordinado a tres átomos de oxígeno (O_1) con una distancia de enlace Zr-O

de 2.07 Å y con una disposición casi coplanar (el cuarto átomo de oxígeno se encuentra demasiado lejos que no se toma en cuenta en el número de coordinación), y a otros cuatro (O₂) en un segundo plano en donde llegan a tener una distancia de 2.21 Å [36].

Si se añade CaO, MgO, Y₂O₃ u algún elemento de la familia de las tierras raras a la zirconia, se formará una solución sólida cúbica estable a todas las temperaturas. A esta solución sólida cúbica, se le conoce como *zirconia estabilizada*, la cual posibilita el uso del material como refractario.

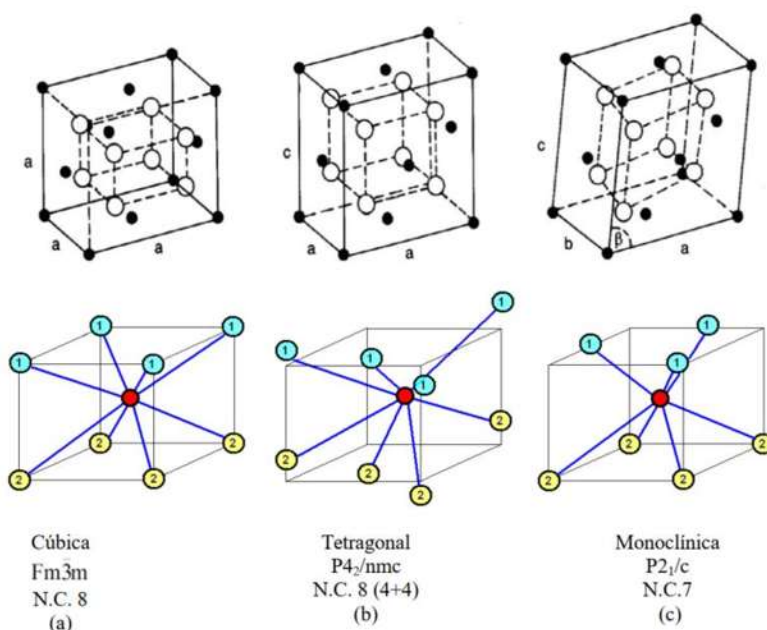


Figura 2.6 Esquematización de las estructuras polimórficas de ZrO₂. Arriba: •zirconio, ○ oxígeno. Abajo: zirconio (en rojo), oxígeno (azul, amarillo). El cuarto oxígeno en (c) se encuentra tan alejado que no se ha representado [36].

Tabla 2.1 Parámetros de celda y estructurales de la zirconia: fases monoclinica, tetragonal y cúbica [35].

Fase	Rango de Estabilidad (°C)	ρ (g/cm ³)	Parámetros Reticulares				Posiciones Atómicas				Grupo espacial
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Átomo	x	y	z	
Cúbica	2097-2407	5.83	5.1289	5.1289	5.1289	90	Zr	0	0	0	Fm $\bar{3}m$
			289				O	0.25	0.25	0.25	
Tetragonal	897-1117	6.1	3.5961	3.5961	5.1758	90	Zr	0.25	0.75	0.25	P4 ₂ /nmc
			961				O	0.25	0.25	0.2010	
Mono-clínica	897	6.09	5.1459	5.2115	5.3128	99.222	Zr	0.27561	0.04022	0.20890	P2 ₁ /c
							O ₁	0.0720	0.333	0.03432	
							O ₂	0.044489	0.7562	0.4776	

2.3.2 Zirconia estabilizada con itria

A lo largo de los años, el material cerámico más común como TC para este tipo de aplicaciones, es la zirconia tetragonal parcialmente estabilizada con 7% en peso de itria (t' -7YSZ) [37], debido a su buen desempeño a altas temperaturas. A mayor contenido de Y₂O₃ ofrece ser un mejor aislante [38, 39]. En la Tabla 2.2 se presentan algunas propiedades con las que cuenta la YSZ, presentando una de las conductividades térmicas más bajas en una cerámica, debido a la concentración de defectos puntuales (átomos intersticiales, vacantes de oxígeno) que dispersan los fonones. Además, presenta una dureza elevada, que le proporciona una excelente resistencia frente a la erosión y al impacto. También cuenta con un elevado coeficiente de expansión térmica, razón por la cual es ampliamente utilizada como aislante térmico a temperaturas elevadas [40].

Sin embargo, se tiene conocimiento de que al aumentar por encima de 8% mol de Y₂O₃ no se presenta mejoras en el potencial aislante del TBC, como se puede mostrar en su diagrama de fase (Figura 2.7), además el uso de la 7YSZ está limitado ya que presenta una transición entre la fase tetragonal (t') y monoclinica (m) de tipo martensítico, es decir, que ocurre un cambio estructural de primer orden en estado sólido y se produce mediante un

mecanismo de cizalladura, el cual implica un movimiento de un gran número de átomos. Además, ocurre sin difusión atómica y con desplazamientos atómicos inferiores a un espaciado interatómico, lo que lleva a presentar una histéresis importante, es decir, que el material conserva, por lo menos, una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado [41].

Así pues, a temperaturas superiores a 1170 °C, ocurren cambios en la microestructura cerámica, por ejemplo, la fase tetragonal (t') se transforma en una mezcla de fases monoclinica (m) y cúbica (c) dando lugar a un cambio de volumen en el recubrimiento con una disminución de entre el 3 y el 5%, por esta razón es que ocurre agrietamientos en el TBC y también está asociado con la sensibilidad a los choques térmicos. Por otro lado, a temperaturas altas, la cerámica porosa se densifica (con aumento que va de 5.8 g/cm³ a 6.1 g/cm³) aumentando el Módulo de Young, reduciendo así la tolerancia de la deformación y la vida bajo carga de ciclos térmicos, además esta densificación conduce a un aumento de la conductividad térmica [42-47]. Desventajas que limitan su uso como TC a altas temperaturas.

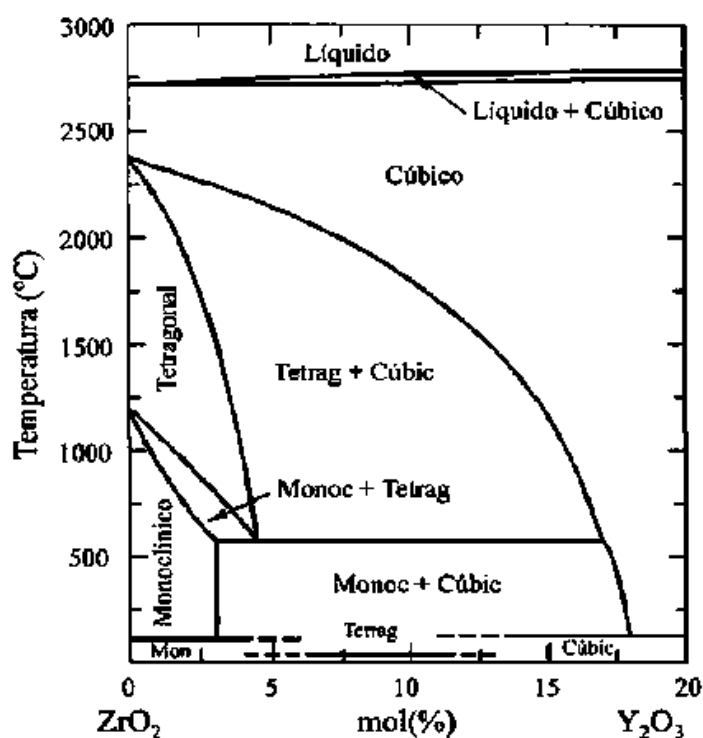


Figura 2.7 Diagrama de fase de la zirconia estabilizada con itria [48].

Tabla 2.2 Propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la 7YSZ, zirconato de lantano y zirconato de gadolinio [19, 49-52].

Propiedad/ Material	7YSZ	LZO	GZO
Punto de fusión (°C)	2728	2300	~2600
Densidad (g/cm ³)	6	6.05	7
Dureza <i>Hv</i> (GPa)	~14	9.9 ± 0.4	10
Módulo de Young (GPa)	200-210	175	128-144
Coeficiente de expansión térmica (α) (°C ⁻¹)	10 - 13x10 ⁻⁶	9.1- 9.7x10 ⁻⁶	11.6 x10 ⁻⁶
Estabilidad térmica (°C)	1425	2300	1550
Conductividad térmica (W/mK a 700 °C)	2.3	1.5	1.6

2.4 Nuevos Materiales

Dicho lo anterior, para fabricar un adecuado TC es necesario fabricar nuevos prospectos de materiales cerámicos avanzados [32], que cumplan mayormente con los requerimientos de manera adecuada. Es por ello que los zirconatos de tierras raras se han propuesto como excelentes candidatos para estos fines.

2.4.1 Zirconatos de tierras raras

Por lo que se refiere a materiales compuestos, estos presentan mejores propiedades en comparación con los materiales puros o monofásicos. Es por ello que los sistemas multifásicos homogéneos establecen una buena opción de uso. Tal es el caso de los zirconatos de tierras raras, con fórmula general RE₂Zr₂O₇ (RE= tierra rara), los cuales se han estado estudiando debido a sus prometedoras propiedades (enlistadas en la Tabla 2.2) [53, 54].

En particular el zirconato de lantano ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LZO) y el zirconato de gadolinio ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO) se consideran como materiales prácticos ya que son estables térmicamente a más de 1400 °C, además, de que presentan propiedades tales como, alto punto de fusión, buena estabilidad de fase, baja conductividad térmica y excelente dureza.

Los zirconatos de tierras raras suelen presentar diferentes tipos de estructuras cristalinas, enlistados en la Tabla 2.3, de las cuales dos son las estructuras más comunes, la primera llamada pirocloro (P) (Figura 2.8 y Figura 2.9), la cual deriva formalmente de la estructura fluorita (F) [55]. Esta última presenta un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (Figura 2.11a) con los cationes (coordinación hexaédrica) ocupando los vértices y las caras; y los aniones (coordinación tetraédrica) en posiciones tetraédricas. Hillert, M. [56] y Sundman, B. [57] refirieron el término líquido iónico para describir la fase líquida en $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$, cuyo modelo de subred se da como $(\text{Gd}^{+3}, \text{La}^{+3}, \text{Zr}^{+4})_P(\text{O}^{2-})_Q$, donde P y Q representa el número de sitios en las subredes de cationes y aniones. Para mantener la electroneutralidad, P y Q varían con la composición.

Tabla 2.3 Fases presentes en el sistema $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$. Tomada de [58].

Fase	Símbolo
Fluorita	F
Tetragonal	T
Monoclínica	M
Cúbica-C	C
Monoclínica-B	B
Hexagonal-H	H
Hexagonal-A	A
Cúbica-X	X
Pirocloro	P
Líquido Iónico	Líquido

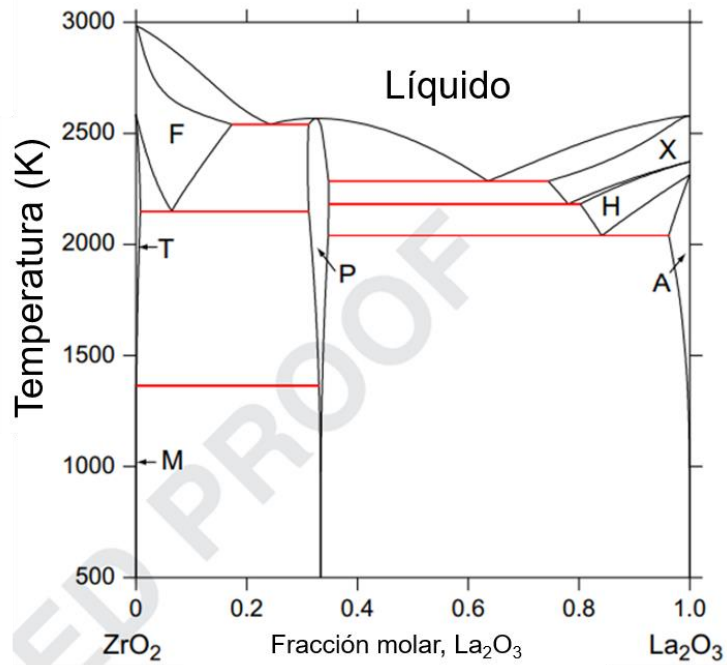


Figura 2.8 Diagrama de fase de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Tomada de [58].

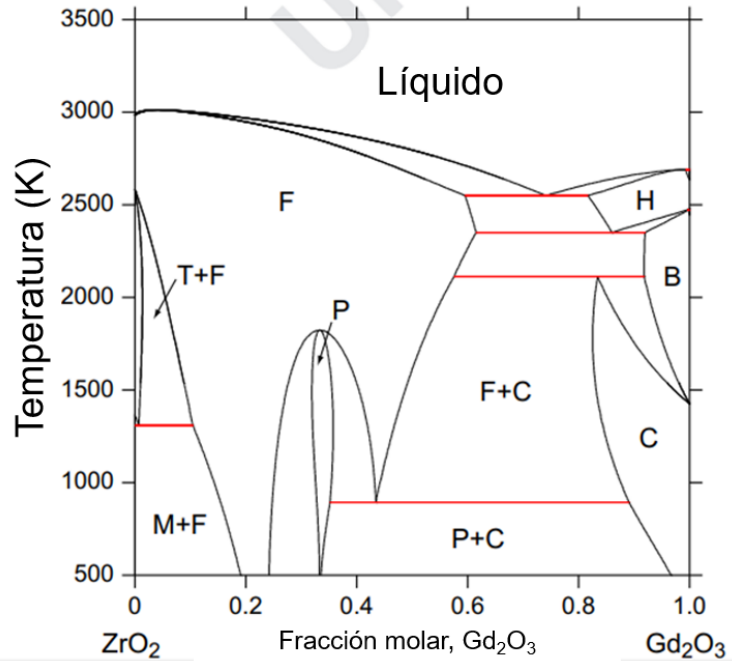


Figura 2.9 Diagrama de fase de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Tomada de [58].

Aunado a esto, Shin y col. [58] lograron modelar termodinámicamente el diagrama de fases ternario correspondiente al sistema $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, determinando la estabilidad de la fase pirocloro. En la Figura 2.10 se presenta la isoterma a 1773 K donde se ubican las dos composiciones $x = 0.4$ y 0.6 , las cuales muestran la fase pirocloro. En el actual estudio se cree que estas composiciones serán acreedoras de una serie de propiedades mejoradas, debido al conjunto del lantano y el gadolinio.

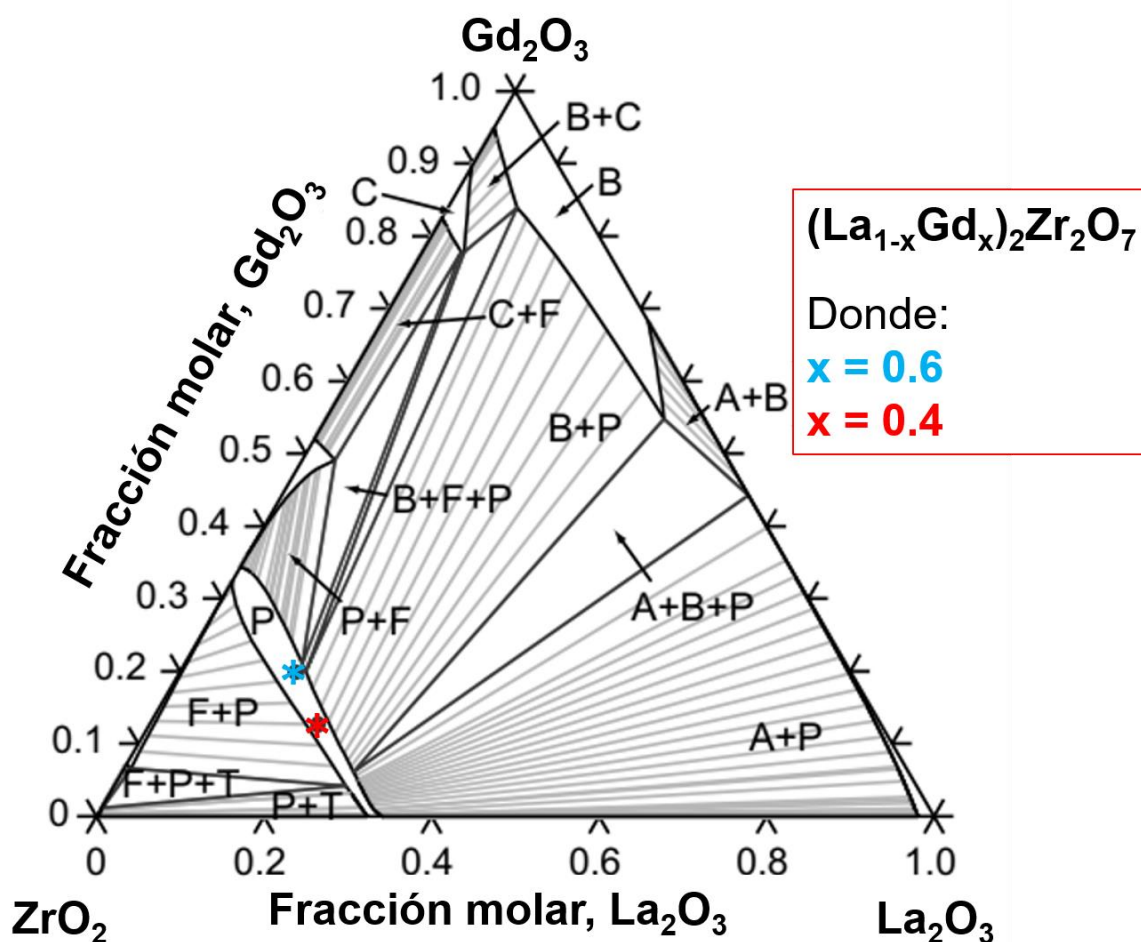


Figura 2.10 Diagrama de fase ternario del $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a una temperatura de 1500 °C. Tomada de [58].

2.4.2 Estructura pirocloro

Los óxidos con estructura pirocloro son isométricos, pertenecientes al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227), teniendo como fórmula general $A_2B_2O_6O'$, en donde A y B son cationes, por su parte, O y O' son aniones mayormente de oxígeno que ocupan completamente los sitios Wyckoff 48f con $O = 48f (x, 1/8, 1/8)$, y $O' = 8b (3/8, 3/8, 3/8)$. Aunque ambos se coordinan de manera tetraédrica, cada ion O (O_{48f}) cuenta con dos vecinos A y dos B más cercanos y cada O' se encuentra rodeado por cuatro vecinos A. Para el catión del tipo B, que suele ser el más pequeño $r_B \approx 0.6 - 0.7 \text{ \AA}$, este está ubicado en el centro antiprisma trigonal, con seis iones O_{48f} equidistantes, en el sitio Wyckoff 16c, correspondiente a (0,0,0). Por su parte, el catión tipo A, que suele ser más grande $r_A \approx 0.9 - 1.2 \text{ \AA}$, está ubicado mayormente en el sitio 16d (1/2, 1/2, 1/2), rodeado por ocho aniones que forman un escalenoedro comprimido axialmente, es decir, dos enlaces metal-oxígeno ($A-O_{8b}$) son particularmente más cortos que los otros seis restantes, ($A-O_{48f}$). Es de gran importancia destacar que existe la presencia de un sitio intersticial adicional en la celda unitaria correspondiente al sitio 8a de Wyckoff (1/8, 1/8, 1/8), que está nominalmente vacante en la estructura ideal de pirocloro, pero fácilmente accesible para aniones en fases defectuosas. De igual manera como ocurre con las posiciones 48f y 8b, el sitio 8a también está tetraédricamente coordinado, pero en este caso, por cuatro cationes B. Esta vacancia proporciona a la estructura pirocloro la capacidad de tolerar distorsiones estructurales. Además, los óxidos de pirocloro tienen la capacidad de acomodar grados variables de desorden de cationes y/o aniones dependiendo de factores intrínsecos [59].

Debido a las restricciones entre la relación de radios basadas en los cationes para los zirconatos de tierras raras, $RE_2Zr_2O_7$, resultan de la formación de la estructura pirocloro solo cuando $r_{RE}/r_{Zr} \geq 1.46$. Sin embargo, la variación de tamaño promueve un cambio en la estructura, obteniendo fluorita deficiente en aniones por debajo de 1.46 para algunos elementos como $RE = Tb-Lu$ e Y. De manera visual, se muestra en la Figura 2.11 una representación esquemática de la estructura fluorita y pirocloro [59].

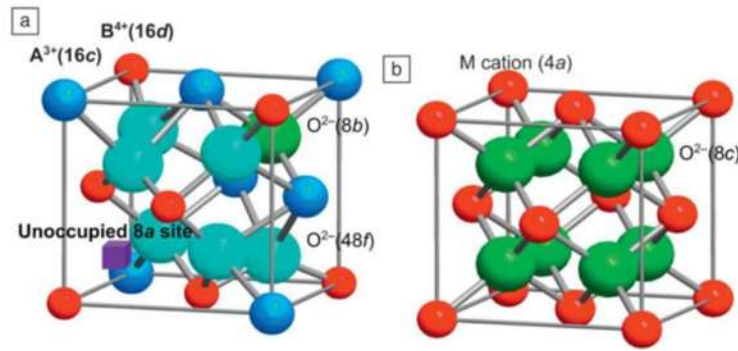


Figura 2.11 Comparación de (a) una estructura fluorita desordenada y (b) una celda unitaria de pirocloro. Tomada de [60].

2.5 Mecanismos de falla de los TBC

El comportamiento exitoso de un TBC está relacionado estrechamente con su tiempo de vida útil, el cual se ve afectado por los mecanismos de falla que pueda presentar. Estas fallas se caracterizan por presentar desprendimientos parciales o totales del TC del SA, cuando el desprendimiento es parcial, se le llama espalación y comienza con el desprendimiento de porciones pequeñas del TC que se van acumulando con el tiempo hasta que el área expuesta sea lo suficientemente grande como para que el TC no pueda proteger el SA.

Por otro lado, el rendimiento y la durabilidad de los TBCs están relacionados con tensiones acumuladas a través de la transformación de fase, deformaciones asociadas a su coeficiente de expansión térmica (CTE), al choque térmico, a un “arrugamiento” y espesor del TGO, temperatura de operación, tiempo, composición química, condiciones de fabricación, erosión, fluencia, etc. [61].

Evans y col. [8] establecieron dos tipos de fallas según el fenómeno asociado a su formación. Estas categorías, se muestran en la Figura 2.12, las cuales se clasifican en intrínsecas y extrínsecas. Los mecanismos de falla intrínsecos, están causados generalmente por una degradación natural del material, en cambio, los mecanismos de falla extrínsecos están ocasionados más comúnmente por factores externos al sistema.

Dentro de los mecanismos de falla intrínsecos se pueden ver tres modos de falla principales. El primero está relacionado con el “arrugamiento” del TGO, cuyas ondulaciones penetran la capa de unión. El segundo mecanismo está relacionado con la fractura del TGO en las interfaces del TGO/BC o TC/TGO debido a la delaminación. Por último, el tercer mecanismo está relacionado con el envejecimiento del BC, el cual lo deforma plásticamente y se ve reforzado por la difusión prolongada de Al, Cr y otros elementos provenientes del BC al TGO.

En cambio, los mecanismos de falla extrínseca, ocurren mayormente bajo condiciones reales mientras el TBC está en servicio y están estrechamente relacionados con la microestructura de la capa superior. Estas fallas suelen ser ocasionadas por erosión del material, daños por objetos extraños (*FOD*, por sus siglas en inglés), e inclusive por generación de una delaminación debido a la penetración de partículas fundidas compuestas principalmente de silicio. En la Figura 2.12 se puede observar claramente el daño provocado por este tipo de partículas mayormente de grandes tamaños que oscilan entre 10-100 μm , cuyo daño también se relaciona con la velocidad y ángulo de deformación plástica, da como resultado de una compactación y fractura frágil del cerámico, siendo mayormente evidente en la superficie de la turbina el cual muestra un comportamiento exponencial al transcurrir el tiempo, resultando de un efecto erosivo adicional por la pérdida del grosor del TBC así como delaminación en las interfaces del TGO, además de obtener una cerámica fracturada hasta los límites del TGO y una deformación del TC.

Drexler y col. [62] resaltan que además de las fallas ya mencionadas, cuando las partículas base silicio o también llamadas CMAS, penetran en los TBC mayormente hecho de 7YSZ, causa una pérdida en la tolerancia a la tensión, dado que las partículas de CMAS en el aire son ubicuas haciendo que exista una demanda cada vez mayor de temperaturas para el funcionamiento de la turbina, estas altas temperaturas a su vez, funden las partículas ocasionando una desestabilización de la t' -7YSZ, reducción de la conductividad térmica, modificación de la microestructura, entre otros [8, 63].

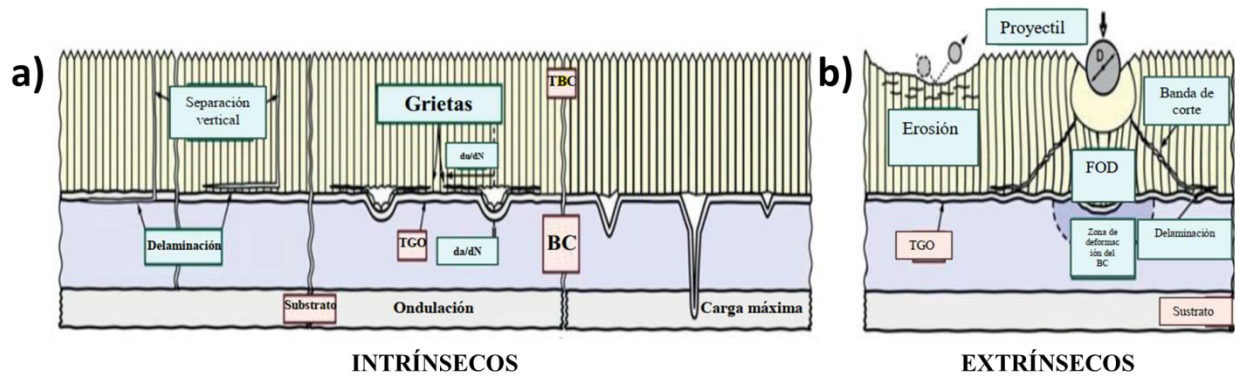


Figura 2.12 Mecanismos de falla (a) intrínsecos y (b) extrínsecos que muestran una descripción general del fenómeno asociado a su formación en un TBC producido por EB-PVD [8].

2.5.1 Aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS) y cenizas volcánicas (VAs)

Los CMAS son partículas residuales provenientes del polvo, la arena, ceniza volcánica o materiales sintéticos compuestos básicamente de aluminosilicatos de calcio y magnesio, con un punto de fusión a partir de los 1100 °C, el cual varía dependiendo de su composición química [64, 65].

Cuando este tipo de partículas interactúa con la superficie de un TBC, es decir, con el TC usualmente se calienta hasta acercarse a su punto de fusión, lo que resulta de la formación de un líquido de baja viscosidad o masa vítrea, el cual fluye a través del recubrimiento, dirigiéndose hacia la interface que se encuentra entre el TC y el TGO, después esta masa vítrea baja su temperatura a medida que transcurre el gradiente térmico en el cerámico y, posteriormente solidifica dentro del recubrimiento. Este mecanismo también es conocido como infiltración y se produce principalmente debido a la porosidad inherente del recubrimiento, generando así cambios de tipo estructural y químico a lo largo de todo el trayecto de infiltración. La microestructura reduce su porosidad, simultáneamente induce tensiones capaces de producir grietas por el desajuste entre el TC y el SA. Este desarreglo induce cambios volumétricos que impactan directamente al CTE llegando a producir la delaminación en el TC, comúnmente denominado como degradación termomecánica por

silicatos fundidos. Cabe destacar que, también se presenta degradación termoquímica que ocurre cuando la masa fundida de los silicatos, reacciona químicamente con el recubrimiento disolviéndolo, lo que da paso a una recristalización de nuevas fases, ya sean cristalinas o amorfas, generalmente metaestables, llamados productos de reacción [21, 66].

A su vez, durante el proceso de infiltración, ocurre una interacción química entre los CMAS con el TBC, esto sucede debido a las altas temperaturas, provocando el agotamiento de la itria en la masa fundida, lo que incita a la pérdida de la estabilidad de la fase t' -ZrO₂, dando paso a la formación de una estructura cúbica (c -ZrO₂) y m -ZrO₂. Por otra parte, en el segundo mecanismo una vez que los poros se hayan llenado con CMAS fundidas, la tolerancia a la deformación y la conformidad del TBC se reducen drásticamente. Es por ello, que la gravedad del daño asociado a la infiltración de CMAS está relacionada con el tiempo y la profundidad de la infiltración, el ciclo térmico, el tamaño de partícula, la viscosidad y composición junto con las propiedades microestructurales de los recubrimientos como la porosidad.

Los productos resultantes entre esta interacción dependen de la composición química de los CMAS, los cuales pueden reproducirse a nivel laboratorio ya que su composición química está basada en la replicación de algunos sedimentos hallados en componentes reales después de alguna falla. Si bien existen diferentes composiciones que varían en porcentaje molar, estas partículas están compuestas principalmente por SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ [67].

Una preocupación adicional son las cenizas volcánicas (VAs), las cuales por su composición química mayormente a base de Si encontradas en un suceso muy mencionado, ocurrido en abril de 2010, cuando el espacio aéreo europeo estuvo cerrado durante 6 días debido a las cenizas generadas por la erupción del volcán *Eyjafjallajökull* de Islandia, se informó que este incidente afectó el 29% de la aviación mundial y a 1.2 millones de pasajeros al día. Además, en los últimos 20 años, más de 100 aviones comerciales se encontraron con VA, donde varios de ellos fueron dañados y algunos casi completamente perdidos [9].

Aunado a estos acontecimientos, se encuentra el interés de estudio ya que solo unos pocos trabajos, han investigado la interacción de los materiales TBC con CMAS naturales, como lo es la ceniza volcánica [68, 69], en donde evalúan la resistencia de algunos materiales

TBCs en contacto con las VAs a altas temperaturas. En dichos trabajos, han encontrado que la composición química y la estructura del cerámico influyen significativamente en aumentar la resistencia a los daños provocados por las VAs; ya que se sabe que, no solo las VAs pueden obstruir la cámara de combustión, sino además averían al motor irreversiblemente y también erosionan, oxidan y corroen los álabes de la turbina de alta presión, aumentando el riesgo de inestabilidad [70]. Es por esta razón, que el presente estudio tiene como propósito realizar experimentaciones con cenizas mexicanas del volcán Popocatepetl, para evaluar el grado de afectación que presenta el espacio aéreo mexicano.

En la literatura se han reportado tres tipos de experimentos para el estudio de la degradación por silicatos fundidos: el primero en recubrimientos, el segundo en cerámicos densos y tercero como mezcla de polvos. En el caso del primero, este se trata de depositar una cierta cantidad de silicatos, como el reportado por Naraparaju y col. [71] quienes depositaron una cantidad de 20 mg/cm^2 sobre la superficie del TC con el propósito de estudiar la distancia de infiltración y la degradación termomecánica. Sin embargo, pocos estudios se encuentran en la literatura [66, 72], sobre el mecanismo de formación, identificación de los posibles productos de formación entre la mezclas de los silicatos con el material cerámico.

Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, el 7YSZ ha sido el material más común como TBC y es por ello que ha sido estudiado en los últimos años y se tiene comprendido su mecanismo de degradación, este se describe como la disolución de la capa cerámica a causa de la masa fundida que está basada en compuestos de silicio, lo cual provoca aglomerados de $c\text{-ZrO}_2$ con una cantidad inferior de Y_2O_3 con respecto al 7YSZ, el itrio restante es recolectado por la matriz vítrea en su fase amorfa. Además, en algunos casos con condiciones específicas de tiempo-temperatura y con la pérdida del itrio de la estructura, durante la interacción entre la sílice con el TC, se produce zircón [72, 73].

Por lo anterior, diferentes investigadores se han centrado en la idea de estudiar estos efectos, en la literatura se encuentra que, se han realizado las interacciones de materiales TBCs con CMAS para estudiar diferentes propiedades, como por ejemplo la resistencia a la corrosión, la cual fue evaluada por Zhang y col. [74], al exponer 3 muestras de LZO ($\text{La}_{1.7}\text{Zr}_{2.3}\text{O}_{7.15}$, $\text{La}_{2.0}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{7.0}$ y $\text{La}_{2.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{6.85}$) a CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) con una temperatura de exposición de 1250°C , en donde observaron que el compuesto con mayor

contenido de lantano resiste de mejor manera a la corrosión, debido a que promueve la formación de una capa de apatita que ralentiza la penetración de los CMAS.

De igual manera, Zhang y col. [75] evaluaron la resistencia a la corrosión al contacto de CMAS, ahora para el caso de GZO. Evaluando GZO con relaciones molares Gd/Zr sin una estequiometría definida, además de la dureza mecánica por indentación. De esta manera, observaron que una relación con mayor Gd hace decrecer la velocidad de difusión de los CMAS de 12.9 a 6.8 $\mu\text{m/h}$. Estos resultados incentivan al diseño de un material TBC con mayor resistencia a los CMAS y cenizas volcánicas alargando su vida útil.

En cambio, Krämer y col., [76] reportaron la interacción termoquímica de CMAS con GZO en un recubrimiento, ellos observaron la formación de silicatos tipo apatita con la estequiometría $\text{Gd}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ y ZrO_2 con estructura cúbica fluorita. Para la composición química de las fluoritas, ellos hallaron trazas de Gd y Ca. Por su parte en el recubrimiento, la porosidad intercolumnar se llena y sella con las microestructuras de apatitas y la profundidad de penetración de los silicatos se muestra de manera reducida por esta formación.

Finalmente, Schulz y col., [77] compararon la infiltración por CMAS y cenizas volcánicas sintéticas (AVA) de recubrimientos basados en 7YSZ, GZO y LZO. Determinando que hay mayor profundidad de penetración para estos recubrimientos con AVA, que con CMAS, cabe mencionar que, el 7YSZ y el GZO presentan este comportamiento, en cambio, el LZO genera productos de reacción tales como los silicatos de lantano ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), de hierro (Fe_2SiO_4), además de estructuras tipo apatita de lantano ($\text{Ca}_2\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$) y t' - ZrO_2 .

De acuerdo con estos resultados, se llega a la conclusión de que se deben buscar materiales que sean capaces de generar productos de reacción que capturen la mayor cantidad de masa fundida, que sean capaces de bloquear la porosidad, lo cual hasta el momento se ha determinado que las fases tipo apatita son excelentes candidatos ya que cumplen con estas características [21].

2.5.2 Silicatos de tierras raras con estructura apatita

En general, la fórmula cristalográfica para la estructura de apatita hexagonal se puede escribir como $R_{10}(MO_4)O_{2\pm\delta}$, donde R y M representan tierras raras o cationes alcalinotérreos ($R = La^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$) y elemento del bloque-p ($M = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}$), respectivamente. La apatita a base de Si generalmente se estabiliza en simetría hexagonal ($a = 9.7-9.9 \text{ \AA}$; $c = 7 \text{ \AA}$) con un grupo espacial $P6_3/m$.

En los silicatos de apatita, los tetraedros de SiO_4 están alineados de tal manera que construyen un marco con 2 canales a lo largo del eje c ; donde el primer canal está compuesto por filas de iones La en formación de anillo con iones de óxido en el centro y el segundo está con filas de solo iones La. El ion de óxido intersticial se mueve a lo largo del eje c en una vía de tipo sinusoidal (Figura 2.13) [78].

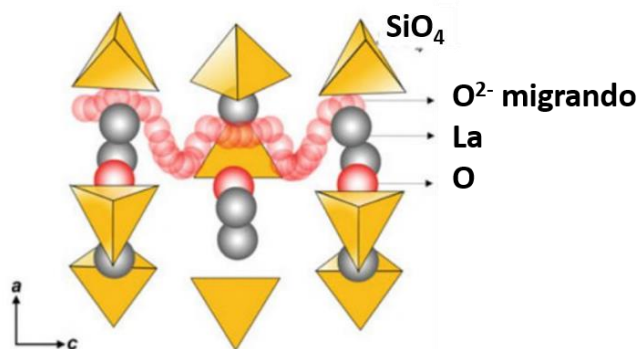


Figura 2.13 Estructura de apatita hexagonal ($La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$). Tomada de [78].

Este tipo de compuestos son estables térmicamente a temperaturas mayores a 1600°C , presentando una conductividad térmica mucho menor que la presentada por los materiales cerámicos con estructura tipo pirocloro, además, tienen la característica de retardar la infiltración de silicatos fundidos ya que al interaccionar con el TC, forman una barrera física impidiendo mayor infiltración [79], resultando deseable como producto de reacción para la mitigación de la infiltración y la degradación del TC por interacción con partículas a base de silicio, como las ya mencionadas VAs.

2.6 Silicatos

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por dos elementos, el silicio y el oxígeno, los cuales resultan ser dos elementos muy abundantes en la corteza terrestre y, por lo tanto, la mayor parte de suelos, rocas, arcillas, arenas, polvo y/o cenizas volcánicas entran en esta clasificación. Generalmente, para representar las estructuras cristalinas de estos materiales, se recurre a representaciones con arreglos tetraédricos de SiO_4^{4-} (Figura 2.14). Cada átomo de silicio se sitúa en el centro y está enlazado con cuatro átomos de oxígeno, los cuales se colocan en los vértices del tetraedro. Cabe destacar que, esta resulta de ser la unidad básica de los silicatos, por lo cual a menudo se le considera una entidad cargada negativamente [80].

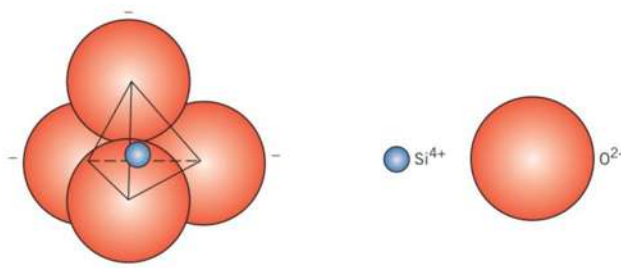


Figura 2.14 Tetraedro con enlace silicio-oxígeno. Tomada de [80].

Los silicatos no se consideran iónicos porque existe un enlace covalente importante, por otra parte, hay una carga -4 asociada a cada tetraedro, debido a que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requieren un electrón adicional para lograr una estructura electrónica estable [80].

2.6.1 Óxido de silicio

En la sílice el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro átomos de oxígeno como vecinos, de la cual se obtiene una estructura con forma tetraédrica. Estos tetraedros de sílice (SiO_4^{4-}) suelen comportarse como grupos iónicos, en donde los iones de

oxígeno que se encuentran en las esquinas de los tetraedros son atraídos por otros iones, además, uno o más iones de oxígeno pueden compartirse por dos grupos tetraédricos, con el fin de llegar al equilibrio de cargas comportándose eléctricamente neutro, con una relación de átomos de Si a O de 1:2, como lo indica su fórmula química, lo anterior se puede resumir en la Figura 2.15 [80, 81].

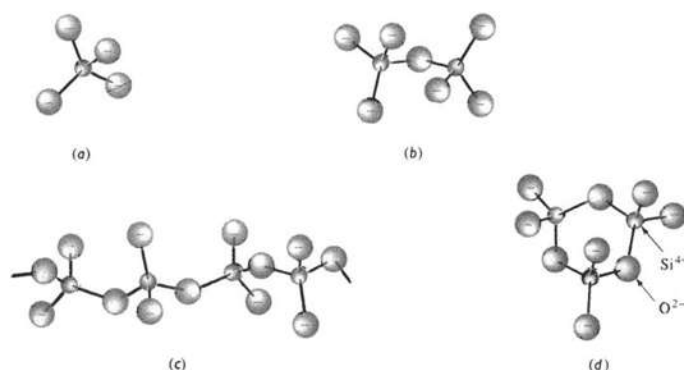


Figura 2.15 Disposición de los tetraedros de sílice: (a) ortosilicato, (b) pirosilicato, (c) cadena y (d) anillo. Tomada de [80].

Si estos tetraedros se ordenan de manera regular, se forma una estructura cristalina. La sílice presenta tres formas cristalinas polimórficas primarias: el cuarzo, la cristobalita (Figura 2.16) y la tridimita. Estas sílices cristalinas presentan bajas densidades; a temperatura ambiente, la densidad del cuarzo es de 2.65 g/cm^3 . Por otra parte, los enlaces interatómicos Si-O reflejan una alta temperatura de fusión con una magnitud de 1710°C [80].

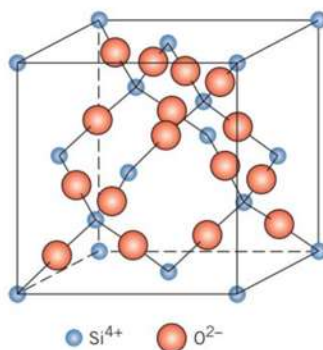


Figura 2.16 La disposición de los átomos de silicio y oxígeno en una celda unitaria de cristobalita, un polimorfo de SiO_2 . Tomada de [80].

La sílice también se puede encontrar como un sólido no cristalino o vidrio, que tiene un grado alto de aleatoriedad atómica, característica del líquido; dicho material se denomina sílice fundida o sílice vítrea. De la misma forma que la sílice cristalina, el tetraedro SiO_4^{4-} es la unidad básica, sin embargo, existe un desorden considerable. En la Figura 2.17 se representan esquemáticamente ambas sílices.

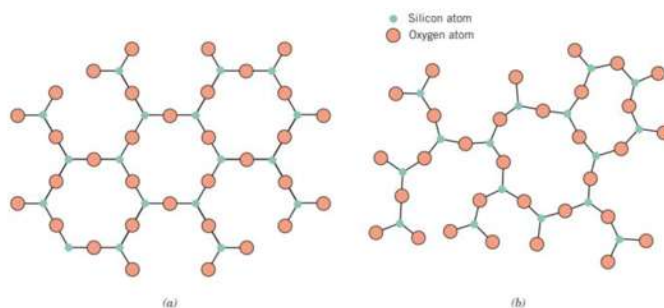


Figura 2.17 Esquemas bidimensionales de la estructura de (a) dióxido de silicio cristalino y (b) dióxido de silicio no cristalino. Tomada de [80].

Los principales grupos de silicatos son los olivinos, ortopiroxenos, clinopiroxeno, plagioclasas, espinelas y granates, estos presentan una extensa variedad de propiedades químicas, estructurales, físicas, entre otras [82]. Para el propósito del presente estudio, es necesario investigar a las cenizas volcánicas y comprender a que grupo de silicatos pertenece, que en este caso es a los feldespatos.

2.6.2 *Feldespatos*

La composición de la mayoría de los feldespatos comunes puede expresarse en función del sistema KAlSi_3O_8 (ortoclasa; Or)- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita; Ab)- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita; An). Los miembros de la serie entre KAlSi_3O_8 y $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ se llaman *feldespatos alcalinos* y los miembros de la serie entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ son *feldespatos plagioclasas*, formando así un diagrama ternario de sus composiciones como se muestra en la Figura 2.18. Los feldespatos presentan una dureza de aproximadamente 6 GPa y el peso específico oscila entre 2.55 y 2.76 N/m^3 (con excepción de los feldespatos de Ba) [83].

La caracterización específica de un feldespato requiere el conocimiento no sólo de la composición química, sino que también del estado estructural de la especie, el cual se refiere a la distribución de Al y Si en las posiciones tetraédricas que está en función de la temperatura de cristalización y la subsiguiente historia térmica de un feldespato. Las estructuras cristalinas típicas de los feldespatos son monoclinica y triclinica dependiendo del grado de ordenamiento que presenten. Generalmente, los feldespatos que se enfrían de manera rápida después de su cristalización a alta temperatura muestran una distribución desordenada de Al-Si (estado estructural elevado). En cambio, a los que se enfrían de manera lenta desde temperaturas elevadas o que se cristalizan a bajas temperaturas, suelen mostrar una distribución de Al-Si ordenada (estado estructural bajo) [83].

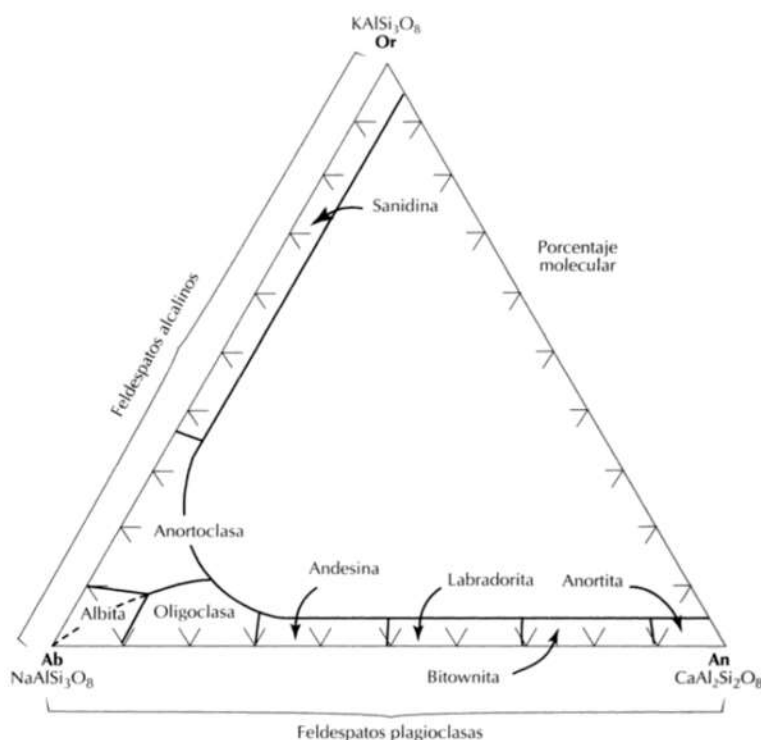
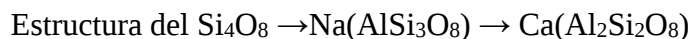


Figura 2.18 Nomenclatura de la serie de los feldespatos plagioclasas y de los feldespatos alcalinos. Tomada de [83].

La estructura de los feldespatos, es semejante a la estructura de los distintos polimorfos de SiO_2 , consta de una red infinita de SiO_4 , así como de tetraedros de AlO_4 . Esta estructura puede considerarse como derivada de las estructuras de SiO_2 por incorporación de

Al en la red tetraédrica y por la incorporación de Na^+ (o K^+ o Ca^{2+}) en los huecos disponibles. Cuando sólo un Si^{4+} es sustituido por Al^{3+} , la carga electrostática de la red puede equilibrarse por un catión divalente como el Ca^{2+} , se expresa como:



Por su parte, en las estructuras de plagioclasas la cantidad de Al tetraédrico varía en proporción a las cantidades relativas de Ca^{2+} y Na^+ , de tal modo que se mantiene la neutralidad eléctrica; a más Ca^{2+} , mayor es la cantidad de Al^{3+} [83].

2.6.3 *Feldespatos plagioclasas*

Los feldespatos plagioclasas presentan un tipo de reemplazamiento iónico ligeramente complejo, formando la serie *albita* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)- *anortita* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [84]. Estos feldespatos mantienen la estructura cristalina monoclinica y triclinica. En el feldespato de calcio anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) la mitad de los silicios son reemplazados por aluminio, la diferencia radica en que la carga se compensa con un ion Ca^{2+} por cada cuatro grupos tetraédricos [84].

Los feldespatos plagioclasas son estructuras discontinuas, debido a que contienen cantidades pequeñas de un tercer o cuarto catión, lo que resulta difícil de definirlos como impurezas para los feldespatos alcalinos, sin embargo, se puede observar una tendencia definida de Ca, Fe, Mg y Ba que pueden presentarse en manera de óxidos, por lo tanto, las propiedades físicas de estos sistemas no se ven modificadas significativamente por estas impurezas. Por otro lado, los feldespatos plagioclasas intermedias no forman una serie continua de soluciones sólidas. Un feldespato, al fusionarse y enfriarse de manera rápida, puede formarse una estructura amorfa (vidrio) [85].

2.7 Métodos de síntesis de zirconatos de tierras raras

Como se ha mencionado anteriormente, los TBCs deben cumplir ciertos requisitos y con el fin de mejorarlos, se han llevado a cabo importantes esfuerzos en la investigación para desarrollar nuevos materiales para estas aplicaciones en piezas de turbinas [39]. Hasta la fecha las cerámicas transparentes del sistema $A_2B_2O_7$ reportadas, incluyen principalmente los compuestos con $A = \text{La, Gd, Yb, Lu, Y}$ y $B = \text{Hf, Zr, Ti, Sn}$ [86]. Sin embargo, los materiales cerámicos a base de zirconato de tierras raras con estructura pirocloro o tipo fluorita, se prefieren para estos fines [87].

Existe una variedad de métodos de síntesis para obtener los polvos de los zirconatos de tierras raras. Para el LZO, entre los métodos mayormente conocidos son por coprecipitación, sol-gel, combustión, hidrotermal y reacción de estado sólido [88]. Un ejemplo de síntesis de LZO por coprecipitación lo realizó Kalinkin y col. [89]. En éste, estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación y la activación mecánica de los precursores mediante un molino. Observaron que la activación mecánica antes del proceso permitió cambiar la unión de los grupos hidroxilos y carbonatos, lo que ayudó a eliminar compuestos volátiles (H_2O y CO_2) a bajas temperaturas y acelerando la cristalización durante la calcinación. En cambio, Wang y col. [90], se valieron del método sol-gel para sintetizar LZO puro y en un solo paso, un compuesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{rGO}$ sintetizando LZO y la reducción de óxido de grafeno (GO) simultáneamente.

Por su parte, el método por combustión es de interés debido a su alta velocidad de reacción que permite producir partículas pequeñas. Por lo tanto, es útil para sintetizar nanopartículas de LZO, como las sintetizadas por Surendra y col. [91] que lograron mediante un proceso combinado llamado combustión verde, el cual consistió en utilizar extracto de la planta *neem* como combustible en la mezcla, que se incendia en una mufla a 550 ± 10 °C, dando como producto final el polvo blanco LZO. También es posible sintetizar nanopartículas de LZO mediante métodos hidrotermales, así lo demuestra Hojo y col. [92], al desarrollar un proceso modificado hidrotermal supercrítica mediante agua a 450 °C, 40 MPa, pH 11 y conseguir las nanopartículas de entre 150-200 nm con alta cristalinidad en tan solo 60 min, desarrollando un nuevo método sintético más amigable con el medio ambiente.

Finalmente, un proceso de reacción en estado sólido puede darse utilizando molienda mecánica. Así lo realizó Sivakumar y col. [93] partiendo de La_2O_3 y ZrO_2 como precursores en relación 1:2, respectivamente. La molienda la realizaron en un molino planetario con relación peso bola a polvo de 10:1 por 24 h y temperaturas de 1400, 1500 y 1600 °C. Los productos de reacción presentaron una sola fase con la aparición de poros.

Al ser también el GZO del tipo pirocloro, se puede sintetizar por métodos cerámicos como los descritos anteriormente para LZO [94]. Encontrándose en la literatura trabajos que utilizan la coprecipitación, este caso aplicado por Zhu y col. [95], que obtuvieron nanopartículas de GZO de estructura fluorita altamente dispersas, logrando estos resultados al incorporar etanol como disolvente y temperatura de calcinación de 1100 °C. Por otra parte, Chen y col. [96], estudiaron la formación de GZO nanocristalino y monofásico mediante sinterización a 1050 °C, exhibiendo una estructura fluorita defectuosa, logrando la transformación de fase a pirocloro con un tratamiento posterior a 1400 °C. A su vez, Kalinkin, y col. [97] lograron obtener GZO nanocristalino por el método de reacción en estado sólido, al recurrir de un molino planetario para la activación mecánica de los precursores por 10 min y calcinación a 1100 y 1200 °C por 3 h.

Si bien, se ha informado más en detalle la síntesis y aplicación de LZO, se conoce que los principales factores que gobiernan la estructura cristalina de los zirconatos ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) son la proporción de radios atómicos [$r(\text{A}^{3+})/r(\text{A}^{4+})$], concentración de cationes (composición química), temperatura de síntesis y tratamiento térmico adicional. Así, por ejemplo, en la síntesis de GZO es posible obtener tanto la estructura fluorita y pirocloro. Por lo que una manera de modificar y controlar al mismo tiempo la estructura del material de zirconato de tierras raras es mediante la relación [$r(\text{A}^{3+})/r(\text{A}^{4+})$], ya sea sustituyendo el catión de tierra rara parcialmente [98, 99].

Actualmente, en la literatura se pueden encontrar trabajos que han utilizado métodos cerámicos de síntesis como por ejemplo el desarrollado por Li y col. [99], que sintetizaron el sistema LGZO mediante sol-gel, donde la Figura 2.19a, muestra la ruta de síntesis seguida. En dicho ensayo evaluaron la influencia de la cantidad de Gd, teniendo una influencia en la estructura cristalina, visto en el plano (400), concluyendo que un excedente de Gd, que conduce a una mala orientación por el colapso de la estructura estable del pirocloro.

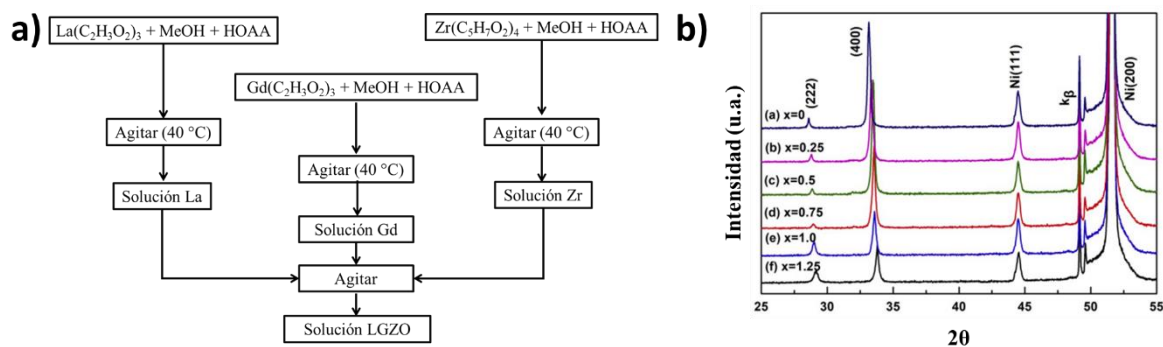


Figura 2.19 Ruta de síntesis de LGZO mediante sol-gel (a), y patrones de difracción a diferentes cantidades. Tomada de [99]

Así mismo, Konstantin y col. [98] utilizaron una ruta de flico-citrato para obtener $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ variando $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2 moles de Gd, partiendo como precursores el $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y La_2O_3 . Evaluando la transición fluorita-pirocloro en el rango de $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Este material también lo usan para producir cerámicas transparentes usando método de sinterización al vacío. Utilizando este método Gui y Col. [100] sintetizaron LGZO transparente, y mediante el proceso evaluaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre el orden de los cationes y la morfología de los polvos. Logrando obtener el material transparente con una transmitancia en línea de 73 a 75 % a una longitud de onda de 1200 nm con una temperatura de 1800°C . Mostrando así, que estos sistemas cerámicos no sólo son prometedores en equipos y dispositivos, como armaduras, ventanas especiales, láseres, iluminación, lentes ópticos y detectores, debido a que ofrecen una mayor resistencia mecánica y temperatura de fusión, sirviendo también, en aplicaciones como TBCs debido a que la transferencia de calor por radiación en un revestimiento depende de las propiedades ópticas descritas por el coeficiente de absorción y dispersión así como el índice de refracción del material traslucido [101, 102].

2.7.1 Síntesis por reacción en estado sólido

Es el método de síntesis tradicional, la reacción en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Este método utiliza altas temperaturas ($> 1026\text{ }^{\circ}\text{C}$), en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas, y luego se procede a calentarlos a temperaturas que son suficientemente altas [103]. Más específicamente, las reacciones de estado sólido son aquellas que se producen entre reactivos que están en estado sólido mediante la aplicación de un tratamiento térmico sin que ninguno de los reactivos se llegue a fundir.

Para que tenga lugar la reacción en estado sólido las especies a reaccionar deben estar en contacto mientras el tratamiento térmico las descompone o transforma. La temperatura del ciclo térmico ha de ser adecuada para que se produzcan las transformaciones apropiadas, y el tiempo de aplicación ha de ser suficiente para que reaccione todo el material. Por lo tanto, esta reacción avanza mediante procesos difusivos en estado sólido, lo cual permitirá que haya una interdifusión (Figura 2.20). Este método tiene la ventaja de ser extremadamente simple, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos [104].

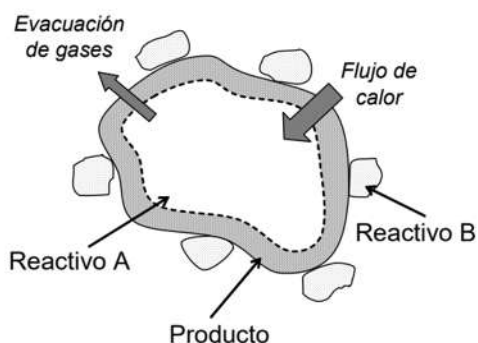


Figura 2.20 Esquema de la interdifusión resultante de la reacción en estado sólido.

2.8 Interacción entre LGZO:VAs

Como se mencionó anteriormente las partículas a base de silicio provocan diferentes daños en los TBC, por lo tanto diferentes investigadores se han centrado en la idea de estudiar estos

efectos, en la literatura se encuentra que, se han realizado las interacciones de materiales TBCs con CMAS para estudiar diferentes propiedades, como por ejemplo la resistencia a la corrosión, la cual fue evaluada por Zhang y col., [74], al exponer 3 muestras de LZO ($\text{La}_{1.7}\text{Zr}_{2.3}\text{O}_{7.15}$, $\text{La}_{2.0}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{7.0}$ y $\text{La}_{2.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{6.85}$) a CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) con una temperatura de exposición de 1250 °C, en donde observaron que el compuesto con mayor contenido de lantano resiste de mejor manera a la corrosión, debido a que promueve la formación de una capa de apatita que ralentiza la penetración de los CMAS.

A su vez, Zhang y col. [105] investigaron el comportamiento de humectación, infiltración e interacción de los CMAS fundidos a 1250 °C, obteniendo como resultado una infiltración de CMAS completa en 1 min dentro de aproximadamente 100 μm de espesor del TBC, también destacan que después de un tiempo de 30 min se formaron granos de ZrO_2 monoclinicos de forma globular en las regiones de interacción, exponiendo así la necesidad de un recubrimiento cuya formación de fases inhibitoras de CMAS sea más rápida.

Por otra parte, Deng y col. [106] investigaron la resistencia del GZO con CMAS a diferentes temperaturas en donde encontraron la formación de una capa densa de fase silicato de gadolinio tipo apatita, una fase cúbica de fluorita y una capa de transición adyacente al material compuesta por óxidos de pirocloro sin reaccionar y CMAS residuales. Encontraron que a una temperatura de 1300 °C algunas partículas fundidas de CMAS se hallaban en la superficie después de la calcinación, atribuyendo este hecho a la rápida formación de una capa de reacción compacta que impide la permeación del vidrio fundido.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 3.1 muestra un diagrama general de la estrategia seguida para el desarrollo del presente proyecto. La cual se divide en 5 fases principales: en primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del sistema LGZO mediante reacción de estado sólido, donde se determinó la estequiometría para la variación de la proporción de La y Gd, seguidamente se llevó a molienda mecánica y finalmente a un tratamiento térmico. La segunda etapa, consistió en la caracterización de los polvos obtenidos en la primera etapa y también de las VAs en estado natural y en algunos casos, fundidas. Posteriormente se llevó a cabo la preparación de las mezclas homogéneas entre VAs en estado natural y $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ siendo $x = 0, 0.4, 0.5$ y 1 , enseguida se evaluó su interacción mediante DRX y MEB. Finalmente, en una última etapa que consistió en evaluar algunas propiedades mecánicas, es por ello que se midió la dureza y el módulo de elasticidad reducido de las interacciones entre los polvos de los sistemas cerámicos y las VAs.

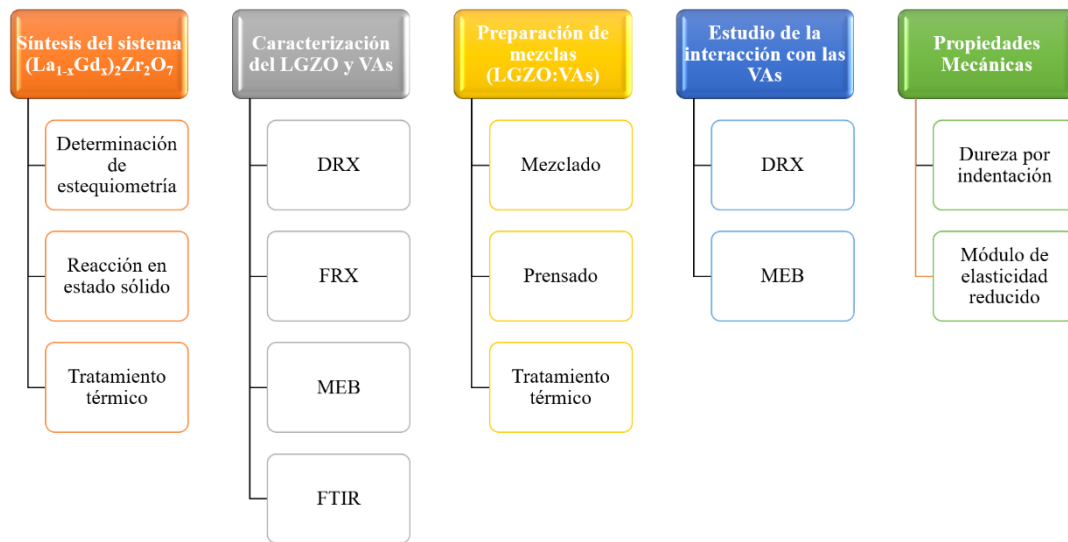


Figura 3.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental del presente proyecto de investigación.

3.1 Materiales precursores del sistema cerámico

Para la realización del proyecto se utilizaron los siguientes materiales y reactivos: óxido de gadolinio (III) Gd_2O_3 (99.9% de pureza Alfa Aesar), óxido de lantano (III) La_2O_3 (99.9% de pureza Sigma-Aldrich), óxido de zirconio ZrO_2 (99.9% de pureza Sigma-Aldrich) y etanol.

3.2 Síntesis del sistema cerámico $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Para la síntesis de los cerámicos del LGZO se partió de la siguiente relación estequiométrica: $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$, donde la variación de la relación molar de La y Gd a partir de sus respectivos óxidos precursores a valores de $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1. Dichas relaciones se ajustaron estequiométricamente para obtener una masa final de 20 g. En la Tabla 3.1, se presentan las abreviaturas con las que se representan los sistemas cerámicos, dependiendo su relación molar, durante los capítulos siguientes.

Tabla 3.1 Relación molar y abreviatura de los sistemas cerámicos desarrollados.

No. Muestras	Valor molar de Gd (X) (moles)	Estequiometria	Abreviatura
1	0	$La_2Zr_2O_7$	LZO
2	0.4	$(La_{0.6}Gd_{0.4})_2Zr_2O_7$	LGZO 0.4
3	0.6	$(La_{0.4}Gd_{0.6})_2Zr_2O_7$	LGZO 0.6
4	1	$Gd_2Zr_2O_7$	GZO

Una vez determinada la cantidad de polvos precursores para cada muestra, se prosiguió a sintetizar al sistema por reacción en estado sólido asistido por molienda mecánica mediante un molino planetario marca Retsch modelo PM100, bajo un medio húmedo usando etanol, con una relación masa-bolas de 1:10 y una velocidad de 250 rpm durante un lapso de 3h. Seguido de esto se procedió a secar los polvos a través de agitación constante sobre una

plancha magnética a ~ 100 °C. Una vez que los polvos se secaron, se dividieron en dos partes, la primera se reservó para caracterizar los polvos en verde y la segunda parte se colocó en un horno eléctrico para el tratamiento térmico a una temperatura de 1450 °C bajo una atmósfera de aire durante un lapso de 7 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min para promover la formación de la fase pirocloro. Los parámetros de molienda y tratamiento térmico fueron determinados por trabajos anteriores dentro del grupo de trabajo para sistemas cerámicos similares [107-109].

3.3 Caracterización química, estructural y morfológica de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Una vez obtenidos los polvos precursores se analizó la estructura cristalina de los polvos en verde y de los posteriores al tratamiento térmico utilizando la técnica de DRX en un equipo Bruker D8 Advance DAVINCI en un rango de 2θ de 20°-70°, con un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 0.6 s. Por otra parte, se analizó la morfología de los sólidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-7600F. Posteriormente, se evaluó la distribución del tamaño de partícula de los polvos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ antes y después del tratamiento térmico, mediante la técnica de difracción láser con el equipo Coulter LS 100 Q. La muestra se midió dentro del rango 0.375-948.3 μm . Los resultados obtenidos se analizaron usando el software Fraunhofer. Finalmente, para obtener información relacionada con los grupos funcionales presentes en los sistemas cerámicos se analizaron por medio de la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Bruker modelo Tensor 27, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un tiempo de escaneo de muestra de 32 scans.

3.4 Comportamiento térmico de las VAs

Las cenizas del volcán Popocatepetl, fueron proporcionadas por el Instituto de Geofísica de la Universidad Autónoma de México (UNAM), campus Morelia, las cuales corresponden al

evento volcánico de enero del 2021. Se les realizó un tratamiento térmico a las VAs para estudiar su composición química de acuerdo a su estado fundido. Se tomaron 0.5 g de VAs y se compactaron uniaxialmente con la ayuda de una Prensa Japonesa modelo NT-H5 utilizando un dado de acero templado de 10 mm de diámetro y se colocó en un crisol de porcelana. El tratamiento térmico constó de una rampa de calentamiento/ enfriamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1250 °C con un tiempo de permanencia de 1 h, usando un Horno Thermo Scientific Modelo f46110DCM-33, sin control de atmosfera debido a que no se ha reportado la generación de productos indeseados o cambios químicos significativos en las VAs al tratarlas en un sistema abierto. Además, no utilizar un control de atmósfera puede simplificar el procedimiento experimental y reducir los costos.

3.5 Caracterización química, estructural y morfológica de las VAs

La caracterización estructural de las cenizas en estado natural se realizó mediante la técnica de DRX usando un difractómetro Bruker D8 Advance DAVINCI. Las condiciones de medición fueron: dentro del rango 2θ de 10 a 70° con un incremento de 0.02 y un tiempo de 0.6 s.

Por otro lado, se evaluó su morfología y composición elemental de las cenizas en estado natural y fundidas mediante MEB con el equipo JEOL JSM-7600F.

En cuanto a la distribución del tamaño de partícula de las cenizas en estado natural, esta se evaluó mediante la técnica de difracción láser con el equipo Coulter LS 100 Q. La muestra se midió dentro del rango 0.375- 948.3 μm . Los resultados obtenidos se analizaron usando el software Fraunhofer.

La composición química elemental se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) con el equipo S8 Tiger Bruker. Las cenizas fueron analizadas en forma de polvos en su estado natural y fundidas.

Por último, los grupos funcionales de las cenizas en estado natural se analizaron por medio de la técnica de FTIR en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de

Fourier Bruker modelo Tensor 27, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un tiempo de escaneo de muestra de 32 scans.

3.6 Preparación y procesamiento de mezclas para la interacción de LGZO:VAs

Las mezclas de los polvos del LGZO y VAs del volcán Popocatepetl, con una relación porcentual constante de 60:40 en peso, respectivamente, se realizaron mediante el uso de un molino planetario marca Retsch modelo PM100. El proceso se realizó bajo medio seco a una velocidad de 300 rpm por 20 min, haciendo uso de bolas de ZrO_2 con un diámetro de 10 mm y con una relación masa: bolas de 1:10 en peso.

De las mezclas homogéneas, se pesaron 0.5 g de cada muestra y se prensaron uniaxialmente con la ayuda de una Prensa Japonesa modelo NT-H5 para fabricar pastillas utilizando un dado de acero templado de 10 mm de diámetro. Una vez compactados los polvos, se colocaron sobre una placa de alúmina para tratarlas térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1250 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min con un tiempo de permanencia a 1 h. Por otro lado, se repitieron las muestras y se llevaron a un tratamiento térmico con un tiempo de permanencia a 10 h. La relación constante en peso de las mezclas, el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico para la interacción fueron determinadas por trabajos anteriores dentro del grupo de trabajo para sistemas cerámicos similares [37, 109].

Enseguida, se estudió la interacción de LGZO con VA en función del tiempo del tratamiento térmico descrito anteriormente, con el fin de identificar cambios morfológicos y estructurales. Para ello, las pastillas obtenidas se caracterizaron por las técnicas de DRX y MEB.

3.7 Propiedades mecánicas de LGZO:VAs

Las mezclas de LGZO:VAs en forma de pastilla y tratadas térmicamente, se llevaron a un proceso de encapsulación con resina transparente. La preparación de todas las muestras consistió de un desbastado con papel de carburo de silicio de diferentes tamaños (desde 600

hasta 2000 granos), para posteriormente realizarles un pulido espejo con pastas de diamante (0.5 y 1 μm) y sílice coloidal.

Para la obtención de las propiedades mecánicas de la interacción entre LGZO y VAs se empleó de la técnica de Nanoindentación en un Nanoindentador Hysitron modelo TI-700 UBI, con una geometría tipo Berkovich, del cual se obtienen datos de dureza (H) y módulo de elasticidad reducido (E_{red}). Para el cálculo de estas propiedades se utilizó el método propuesto por Oliver y Pharr [29].

En el comportamiento elástico, Oliver y Pharr usan la pendiente de la curva de descarga para determinar la profundidad del contacto y así poder determinar el E_{red} a través de la siguiente ecuación:

$$E_{red} = \frac{1dP\sqrt{\pi}}{2dh\sqrt{A}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde A es el área de contacto (πa^2) y dP/dh es la pendiente al inicio de la curva de descarga. El valor de E_{red} se obtiene directamente del equipo, mediante el software incluido el cual usa la ecuación 3.1 para dicho cálculo.

En el caso de la H , esta es calculada con la carga de indentación dividida entre el área de contacto proyectada. El área de contacto está determinada por el valor de h_p (deformación plástica) que es la distancia que hay entre la punta del indentador y la máxima profundidad de penetración; la geometría del indentador y el valor de h_p se obtiene directamente de los datos de carga-desplazamiento proporcionados por el equipo:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_p} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde $P_{m\acute{a}x}$ es la carga máxima aplicada por el indentador, A_p es el área de contacto proyectada, determinada por la curva carga-desplazamiento, la cual es expresada como “la función de área” del indentador que relaciona al área proyectada y a la distancia de la punta del indentador.

El análisis de las propiedades mecánicas del material se realizó transformando las curvas de carga-descarga a curvas de esfuerzo-deformación para poder determinar el tipo comportamiento mecánico de los efectos de las interacciones.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los procedimientos experimentales anteriormente descritos, los cuales fueron analizados y discutidos en el siguiente orden, primero para el sistema cerámico se realizó un análisis termodinámico para la fase deseada, seguido por una caracterización del sistema, con la finalidad de comprender más su estructura cristalina, morfología, composición y enlaces moleculares, de igual manera para las VAs del volcán Popocatepetl. Una vez comprendido estos dos sistemas por separado, se continúa abordando lo relacionado con la interacción entre las mezclas homogéneas, en cuanto a la identificación y cuantificación de los productos de reacción adquiridos y finalmente se analiza su dureza y módulo de elasticidad reducido.

4.1 Análisis termodinámico de la fase pirocloro en $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Es conocido que la fase pirocloro de tierras raras de alta entropía destinado a aplicaciones de TBCs permanece en una sola fase bajo las condiciones de temperatura de operación necesarias de funcionamiento de las turbinas de gas [110]. Por lo que, analizar la estabilidad termodinámica de la fase de los polvos cerámicos a altas temperaturas es fundamental para conocer su viabilidad en aplicaciones como TBC. Para ello se aproximó la energía libre de Gibbs de mezclado (ΔG_{mix}) de la solución sólida para el sistema de tres componentes ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 , considerando como solución sólida ideal sustitucional. Bajo este enfoque, se considera que los componentes se mezclan homogéneamente y que no existe interacciones significativas entre ellos, y por lo tanto la ΔG_{mix} estaría en términos principalmente de la entropía de mezclado [111], de acuerdo a la Ecuación 4.1.

$$\Delta G_{mix} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta y x_1 , x_2 y x_3 corresponden a las fracciones molares de Gd.

En la Tabla 4.1 se presentan las energías libres teóricas de las mezclas (ΔG_{mix}) de solución sólida determinadas de acuerdo a las composiciones en relación de la fracción molar de Gd ($x = 0, 0.4, 0.6$ y 1), bajo la temperatura de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (calcinación). Los cálculos obtenidos bajo todas las composiciones y a la misma temperatura resultan ser valores negativos y la mezcla de solución sólida bajo dichas condiciones conduce a la formación de la fase pirocloro $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, confirmado por los diagramas de fase de las Figuras 2.8-2.10, presentadas en el capítulo anterior. La presencia de valores negativos de energía libre en todas las composiciones indica que la formación de la fase pirocloro es termodinámicamente favorable en el estado sólido de la mezcla ideal, sugiriendo que esta fase puede formarse y es estable en las proporciones estudiadas de óxidos de tierras raras a la temperatura de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos resultados concuerdan con Kophiehko O. y col., [112] así como también con Stopyra M. y col. [113] quienes realizaron estudios termodinámicos similares con el sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y la estabilidad de la fase pirocloro a rango de temperatura mayores a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así, con base a estas estimaciones, los polvos resultantes de esta fase pirocloro podrían ser considerados para aplicaciones en recubrimientos de barrera térmica (TBCs) con el fin de mejorar la resistencia y la vida útil de componentes sometidos a altas temperaturas en motores aeronáuticos y turbinas industriales [114].

Tabla 4.1 Energías libres teóricas de las mezclas de solución sólida para $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 .

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	X	Composición			
		x(ZrO_2)	x(La_2O_3)	x(Gd_2O_3)	ΔG_{mix} (J/mol)
1450	0	0.67	0.33	0.00	-9.12
	0.4	0.67	0.20	0.13	-12.33
	0.6	0.67	0.13	0.20	-12.33
	1	0.67	0.00	0.33	-9.12

4.2 Caracterización química, estructural y morfológica de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

4.2.1 Determinación de las fases de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Los sistemas cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ en sus composiciones de $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 fueron procesados por molienda mecánica. Para conocer las fases presentes en su estructura cristalina se hizo uso de la técnica de DRX, obteniendo los patrones de difracción experimentales presentados en la Figura 4.1. En estos resultados se observa que, en la etapa previa al tratamiento térmico, las fases presentes corresponden a los óxidos precursores de La_2O_3 , ZrO_2 y Gd_2O_3 , de acuerdo a las tarjetas cristalográficas de JCPDS: 05-0602, JCPDS: 37-1484 Y JCPDS: 86-2477, respectivamente.

En general, no se encontró evidencia de la presencia de una solución sólida en la que se encuentren fases de los zirconatos de lantano y gadolinio, como se observa en la muestra de LZO expuesto en la Figura 4.1a, donde únicamente existen las fases de los óxidos precursores, tanto de La_2O_3 como de ZrO_2 sin reaccionar entre sí. De igual manera en las muestras de LGZO 0.4, LGZO 0.6 y GZO las únicas fases presentes son de los óxidos precursores correspondientes a cada muestra, lo que significa que en la etapa de molienda mecánica no existe una cristalización para obtener los sistemas cerámicos de los zirconatos requeridos. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Kalinkin y col. [115] quienes reportaron que al sintetizar zirconato de lantano asistido por molienda mecánica y sin calcinar, contiene una gran cantidad tanto de dióxido de zirconio sin reaccionar como de óxido de lantano, sin detectar formación de nuevas fases. Además, Fuertes y col. [116] observaron que la solución sólida entre ZrO_2 y La_2O_3 sólo se forma en la etapa de calcinación a temperaturas mayores a $1000\text{ }^{\circ}C$.

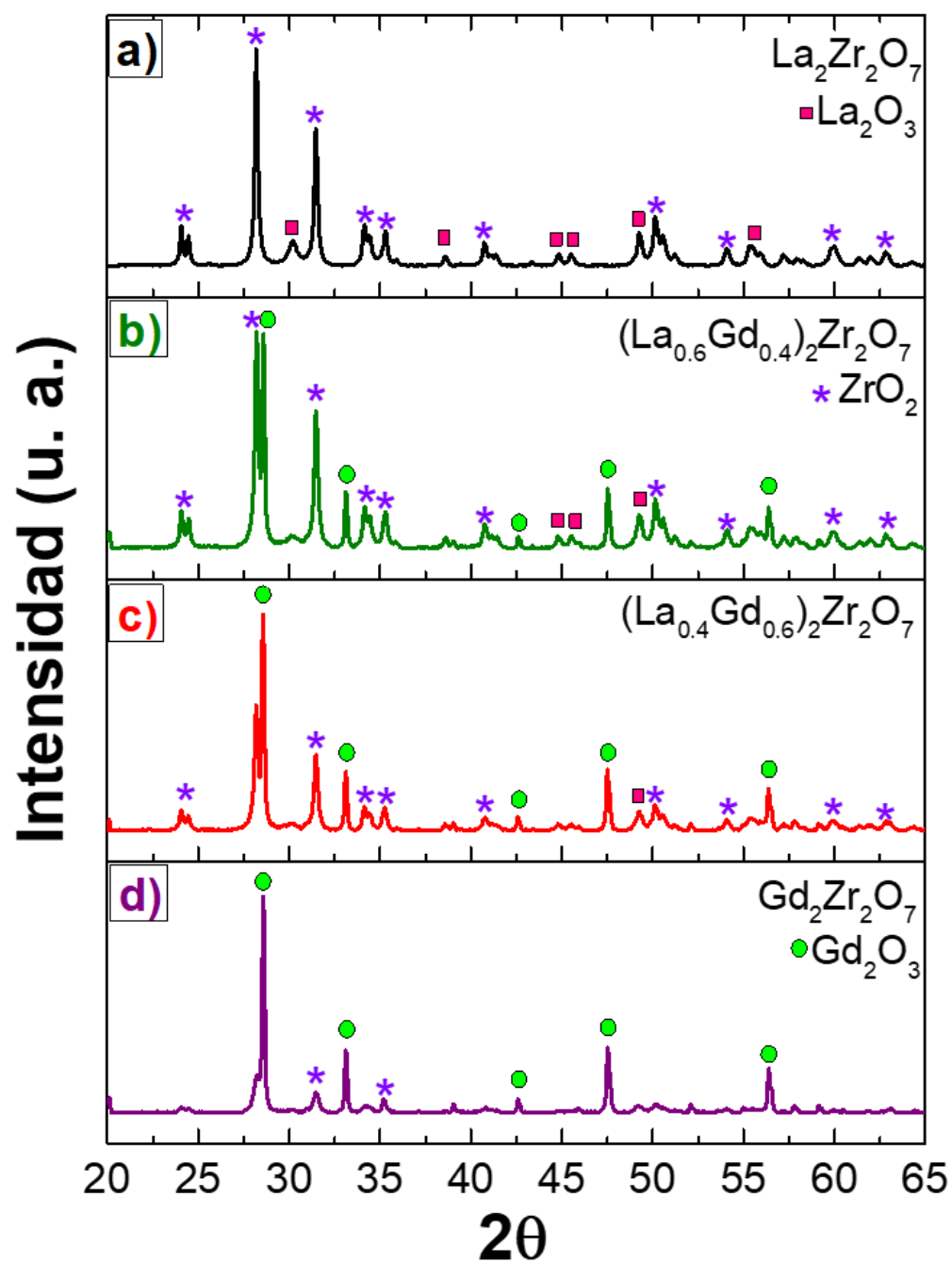


Figura 4.1 Patrones de difracción de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO procesados por molienda mecánica.

Por otro lado, los sistemas cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en sus composiciones de $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 , sintetizados por reacción en estado sólido y tratados térmicamente a 1450°C fueron caracterizados estructuralmente, mediante la técnica de DRX, los patrones de difracción experimentales se presentan en la Figura 4.2a. En primera instancia se puede observar que los patrones de difracción presentan un desplazamiento hacia ángulos mayores de 2θ desde la composición $x = 0$ hasta la $x = 1$, la cual se puede apreciar de mejor manera para el pico principal correspondiente al plano (222) en la Figura 4.2b, asimismo se puede observar la presencia de un pico en aproximadamente 30° (2θ), el cual no aparece en los sistemas puros. Los sistemas cerámicos corresponden con los patrones del zirconato de lantano ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF 01-078-5597 en $x = 0$, zirconato de gadolinio ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF 00-016-0799 en $x = 1$, para $x = 0.4$ y 0.6 se encontró la misma tarjeta cristalográfica que coincidió con ambos patrones, la cual corresponde al PDF 04-020-2892 ($\text{LaGd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). De acuerdo a estos resultados, se observa la fase tipo pirocloro con estructura cristalina cúbica y grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227) en todos los patrones de difracción, esto debido a la presencia de los picos correspondientes a los planos (331) y (511) que caracterizan la formación de esta estructura [117]. Se obtuvieron, además, los parámetros estructurales, los cuales se presentan en la Tabla 4.2, al mismo tiempo a estos valores se les realizó una regresión lineal, dando como resultado un ajuste $R^2=95.1\%$ mostrado en la Figura 4.2c, estableciendo que las cuatro composiciones demuestran formar una solución sólida como resultado de la Ley de Vegard [118].

Con este comportamiento lineal, el cual representa una pendiente negativa que va desde $x = 0$ correspondiente a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ hasta $x = 1$ de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, muestra que en la formación sólida para el sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ el ion Gd^{3+} es reemplazado por el ion La^{3+} , indicando que Gd^{3+} se disolvió por completo en el $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, cabe destacar que el La^{3+} cuenta con un radio iónico de $1.16 \text{ \AA}$ mayor al del Gd^{3+} con un radio iónico de $1.053 \text{ \AA}$, asimismo con el aumento de la cantidad de gadolinio y el desplazamiento de los picos (222), (331), (511) y (622) hacia ángulos mayores de 2θ , indica que hay una contracción de la celda unitaria de la estructura cúbica. Wang y col., [119] sugieren que este tipo de deformación estructural se debe a procesos de sustitución. Este argumento se sustenta al comparar los radios atómicos de Gd y La. En particular un radio atómico mayor aumenta la distancia interplanar en la celda

unitaria, lo cual se ve reflejado en el aumento del parámetro de red y en el desplazamiento a ángulos mayores en el patrón de difracción de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ya que este representa el espacio recíproco.

Tabla 4.2 Parámetros estructurales de los sistemas cerámicos de la fase pirocloro con estructura cristalina cúbica y grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227).

Muestra	a (Å)	α (°)	Volumen (Å ³)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.8076	90	1262.37
$(\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.677	90	1217.16
$(\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.6})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.677	90	1217.16
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.501	90	1157.96

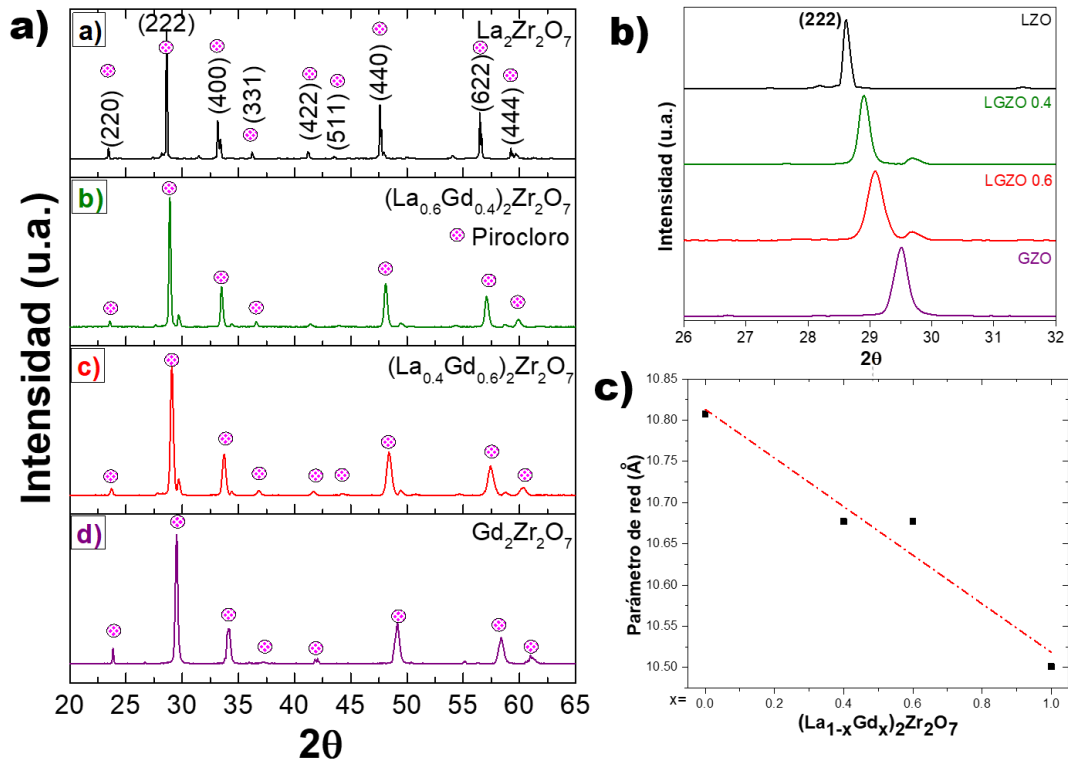


Figura 4.2 a) Patrones de difracción de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h, b) corrimiento del pico principal de la estructura pirocloro en el rango de 26 a 32°, c) ajuste lineal del parámetro de red.

4.2.2 Morfología y distribución de tamaño de partícula de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

En la Figura 4.3a-d se presentan las imágenes MEB representativas de los polvos cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ en sus composiciones de $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 los cuales fueron procesados por molienda mecánica, con sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para cada sistema. En primera instancia las imágenes muestran diminutas partículas con tamaños en escala micrométrica, con ninguna morfología definida en ningún sistema, a su vez se observan grandes cantidades de partículas en forma de cúmulos, esto según Fuertes y col. [116] es debido al pequeño tamaño que presentan las partículas y la alta energía superficial. Además, estos resultados muestran que para todos los sistemas se presenta una variada distribución de tamaño de partícula, para el LZO se presenta una moda de $0.520 \pm 1.481 \mu m$, en cuanto al LGZO 0.4 presenta una moda de $0.474 \pm 1.302 \mu m$, para el LGZO 0.6, $0.474 \pm 1.269 \mu m$ y por último para GZO $0.474 \pm 1.273 \mu m$. El parecido de los tamaños, puede ser debido a que todos los sistemas cerámicos contienen la mayoría de los polvos precursores sin reaccionar como se mostró en los patrones de difracción presentados en la Figura 4.1.

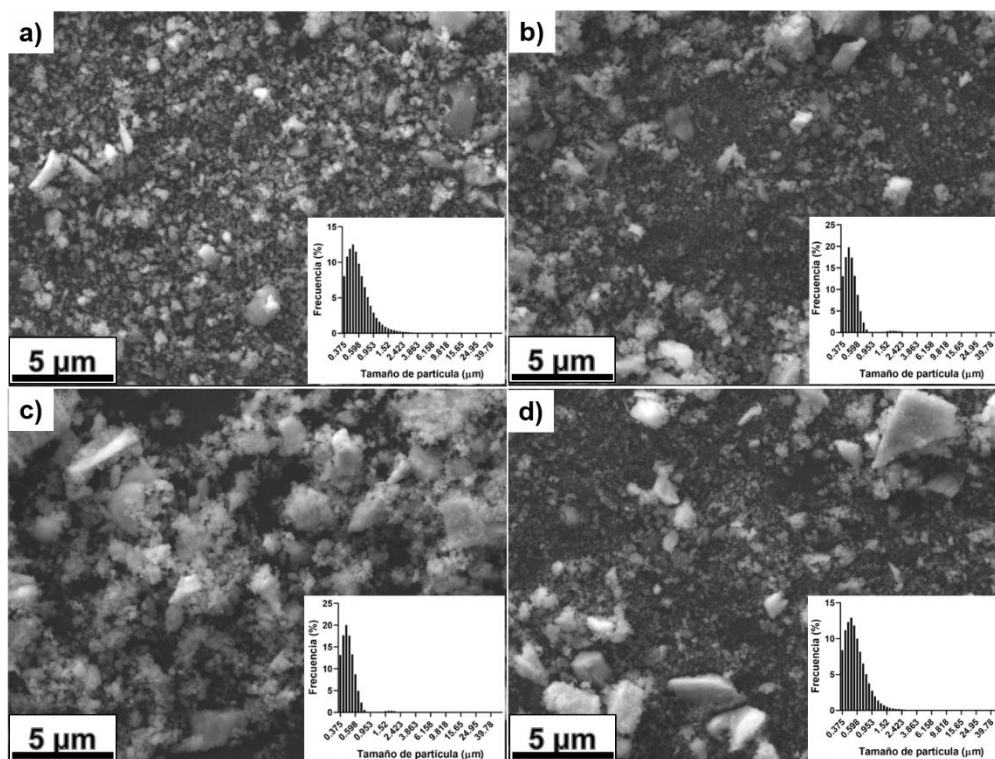


Figura 4.3 Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO procesados por molienda mecánica.

En la Figura 4.4 se presentan las micrografías MEB obtenidas de los polvos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ siendo $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 sintetizados por reacción en estado sólido y calcinados a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas micrografías revelan partículas micrométricas irregulares y aglomerados compuestos por partículas primarias con tamaños más pequeños unidas en grupos que son típicos del método de síntesis por reacción en estado sólido, también hay partículas con bordes afilados y bien definidos que indican un daño pequeño durante el proceso de molienda, además presentan porosidades que por un lado, puede ser debido a la pérdida de humedad o compuestos volátiles como el etanol, durante el tratamiento térmico [94, 120, 121], así como también, en los aglomerados el grado de compactación del polvo en verde.

Ahora bien, en las Figuras 4.5-4.8 se presentan las micrografías MEB con los mapeos químicos elementales de los polvos cerámicos de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$, en donde se observa que los elementos de las tierras raras, el zirconio y el oxígeno están distribuidos uniformemente, sin presentar alguna segregación elemental notable, lo que indica que los zirconatos son químicamente homogéneos y en especial los zirconatos de lantano y gadolinio, demuestran

formar una solución sólida, confirmando los resultados previstos por las consideraciones termodinámicas, diagramas de fase y los resultados obtenidos por DRX.

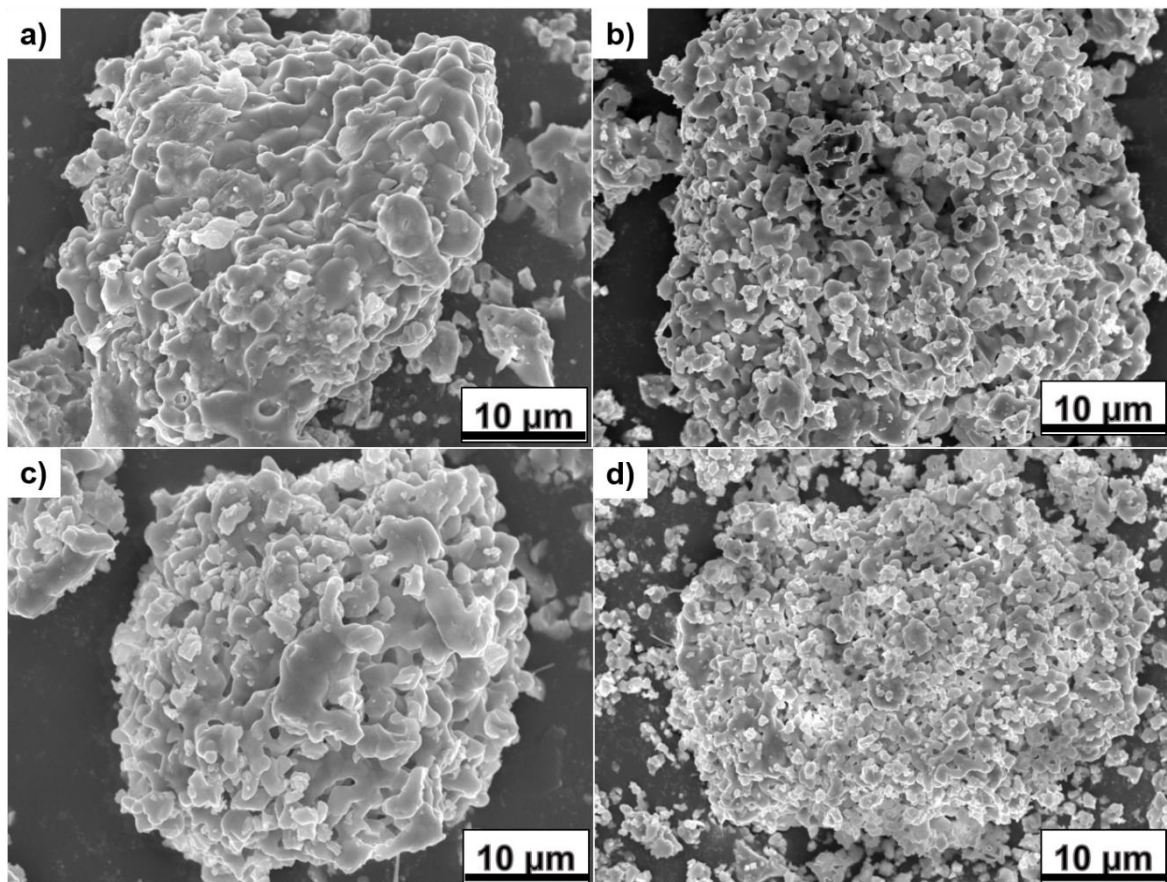


Figura 4.4 Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h.

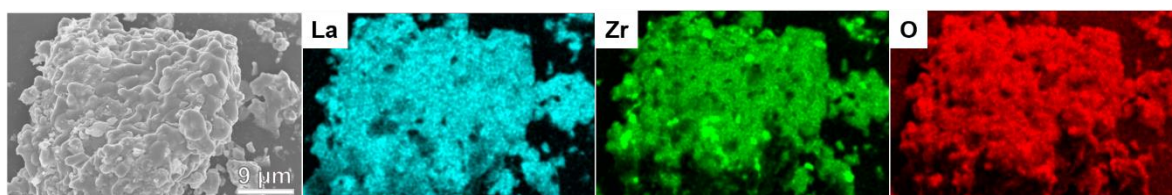


Figura 4.5 Micrografías del mapeo químico elemental de LZO sintetizado por reacción en estado sólido.

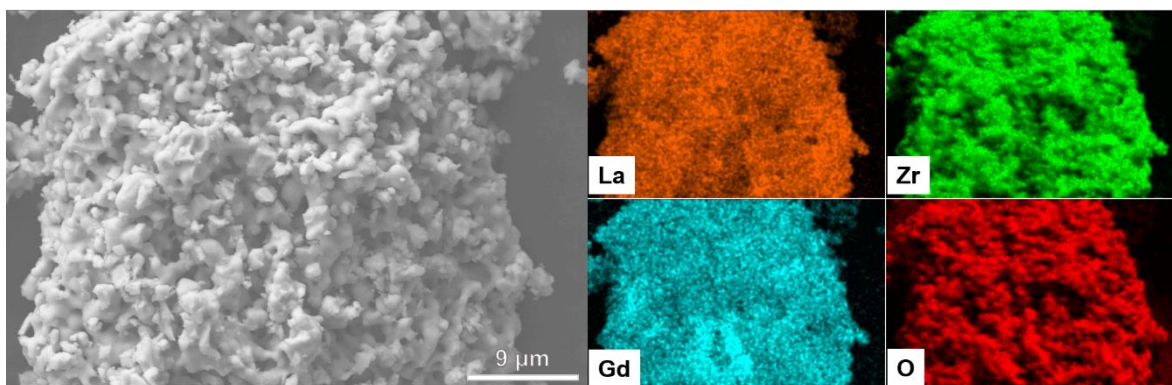


Figura 4.6 Micrografías del mapeo químico elemental de LGZO 0.4 sintetizado por reacción en estado sólido.

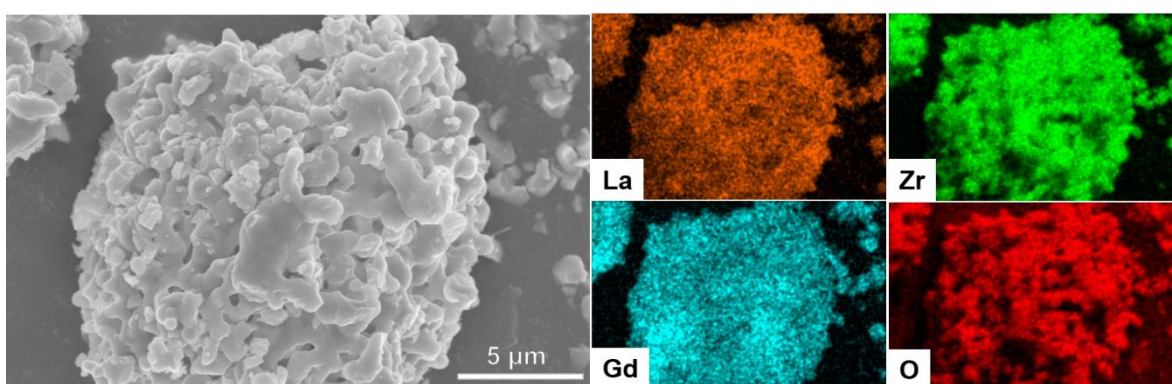


Figura 4.7 Micrografías del mapeo químico elemental de LGZO 0.6 sintetizado por reacción en estado sólido.

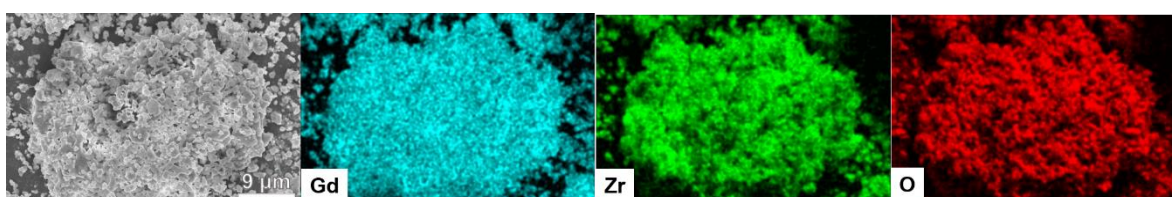


Figura 4.8 Micrografías del mapeo químico elemental de GZO sintetizado por reacción en estado sólido.

La Figura 4.9a-d muestra las imágenes MEB representativas de los polvos cerámicos de $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en sus composiciones de $x=0, 0.4, 0.6$ y 1 , respectivamente, y tratados térmicamente a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 h , con sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para cada sistema. Las imágenes revelan que los cuatro sistemas presentan una amplia distribución de tamaño de partícula, el LZO presenta una moda de $2.313 \pm 1.661\text{ }\mu\text{m}$, en el caso del LGZO 0.4 y el LGZO 0.6 presentan una moda de $0.520 \pm$

1.47 y 0.520 ± 1.468 , respectivamente, y para el GZO, este presenta una moda de $0.520 \pm 1.429 \mu\text{m}$. La diferencia en la distribución de los tamaños de partícula entre los cuatro sistemas cerámicos puede deberse al método de síntesis empleado el cual depende de la composición química, la molienda mecánica que fomenta la disminución de tamaño, y al proceso de interdifusión que se da debido a que las partículas de menor tamaño que tienen una mayor capacidad de adherirse a otras partículas para inducir este proceso y provocar el crecimiento de partículas durante el tratamiento térmico, por lo tanto se da la formación de aglomerados, los cuales están compuestos por partículas submicronicas que comprenden varios micrómetros, de acuerdo a lo observado en la Figura 4.4. Sankar y col., [88] mencionan que el método de síntesis por reacción en estado sólido ofrece una estrategia de difusión entre los iones precursores el cual da paso a obtener un material puro y estequiométrico, como los obtenidos en el presente trabajo.

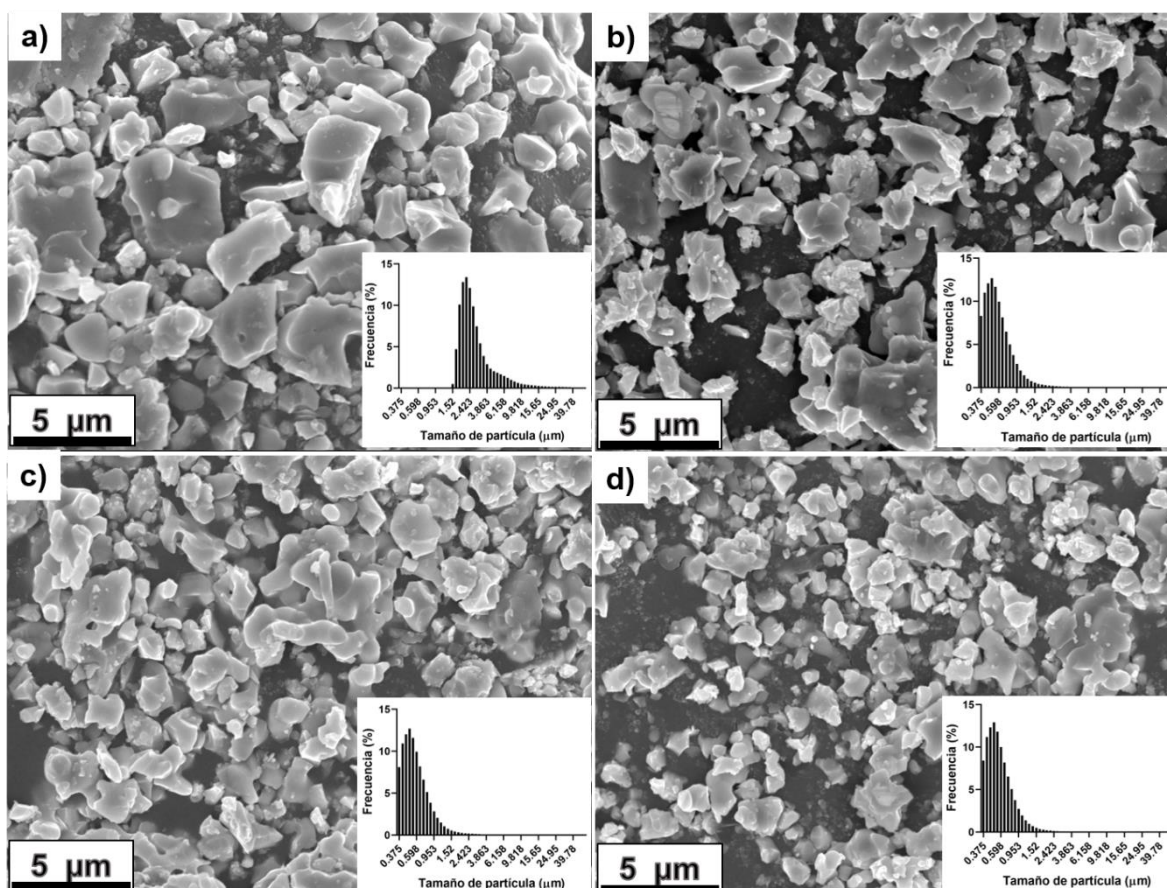


Figura 4.9 Imágenes MEB de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h.

4.2.3 Identificación de los enlaces moleculares de $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ análisis de FTIR

En la Figura 4.10 se presentan los espectros del análisis por infrarrojo obtenidos para los sistemas cerámicos $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ con $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 , los cuales se han registrado en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el material, y con ello poder determinar cambios en los enlaces y determinar las características físico-químicas y estructurales de los polvos con diferentes estequiometrias. Se puede observar que, para los cuatro sistemas, existen las mismas bandas, dos más separadas que las otras, además, a diferentes intensidades. Las bandas correspondientes a 3424 y 1634 cm^{-1} que muestran sus máximos débilmente desarrollados, se atribuyen a un enlace de estiramiento y flexión de O-H, principalmente de la molécula del agua, que puede ser debido a la humedad ambiental y/o al momento de la medición como lo asegura Zhu y col. [95]. Por otro lado, la banda de absorción bien definida presente en 522 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración de estiramiento de enlaces tales como Zr^{4+} , Gd^{3+} y La^{3+} con oxígenos, esta banda es característica de la fase pirocloro lo que significa que esta fase está presente en todos los sistemas cerámicos [122], en particular esta banda de alta frecuencia va aumentando con el aumento del radio iónico ($La^{3+} > Gd^{3+}$); estos resultados estaban siendo esperados debido a que este último está en proporción directa con el parámetro de red (Tabla 4.2) y, por lo tanto, con el volumen de la celda unitaria, ya que para la estructura tipo pirocloro, a medida que aumenta, da como resultado una mayor fuerza de unión entre los enlaces [59]. En cuanto respecta a la banda 425 cm^{-1} , esta se puede asignar a vibraciones de La-O y/o Gd-O [121, 123], las cuales presentan la misma tendencia que la banda anterior. Estos resultados, concuerdan con los resultados obtenidos por DRX, confirmando la presencia de la estructura pirocloro en todos los sistemas cerámicos.

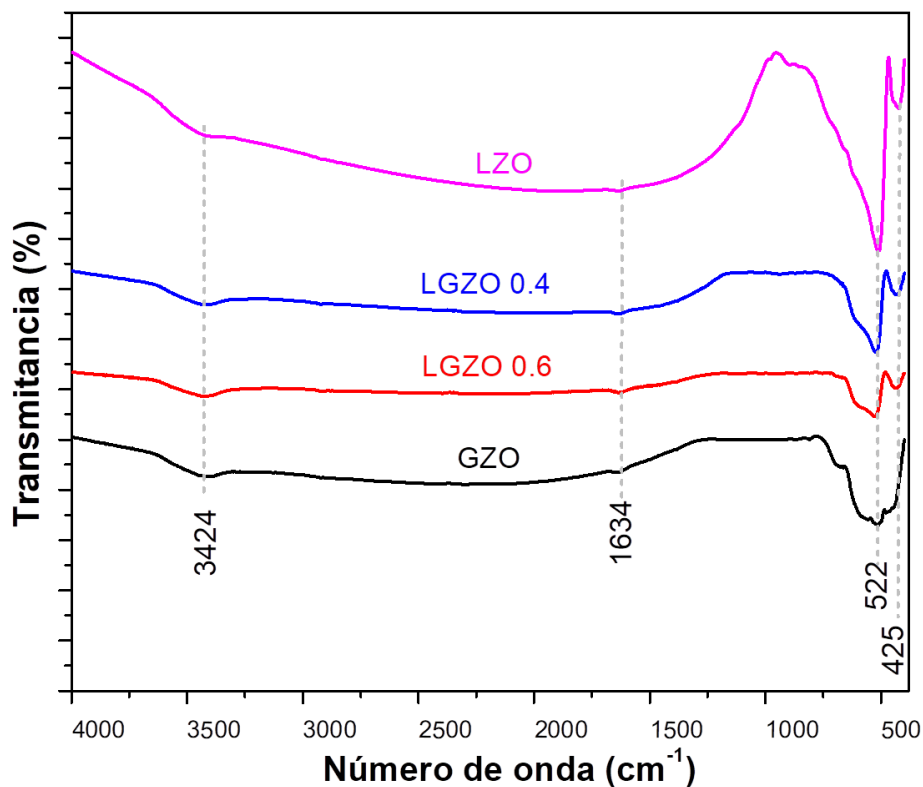


Figura 4.10 Espectros de infrarrojo de las partículas del sistema cerámico sintetizados por reacción en estado sólido y tratados térmicamente a 1450 °C por 7 h.

4.3 Caracterización química, estructural y morfológica de las VAs

4.3.1 Determinación de las fases de las VAs

Las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural fueron caracterizadas estructuralmente por la técnica de DRX, esto con el fin de identificar las fases presentes. Los patrones de difracción experimentales se presentan en la Figura 4.11, en donde se observa la existencia de una ligera fase amorfa, lo cual fue originada debido al enfriamiento rápido de las lavas volcánicas, asimismo, la composición de las VAs muestra al silicio como componente mayoritario. Esto se basa en las intensidades de los picos principales correspondientes a este elemento, típicos del cuarzo (SiO_2) correspondientes a la tarjeta

cristalográfica PDF 96-901-1495, anortita sódica ($\text{Al}_{1.911}\text{Ca}_{0.716}\text{Mn}_{0.196}\text{Na}_{0.045}\text{O}_8\text{Si}_{2.089}$) de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF 96-900-5310 y albita ($\text{Al}_{1.1}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.27}\text{Na}_{0.63}\text{O}_8\text{Si}_{2.9}$) PDF 96-901-3309, estas dos últimas fases forman parte de la familia de los feldespatos plagioclasas, principales componentes de las rocas volcánicas, las cuales derivan formalmente de la estructura del SiO_2 por la incorporación de un ion Al^{3+} , Na^+ , K^+ y/o Ca^{2+} en los huecos disponibles [83]. La presencia de estas tres fases fue corroborada por refinamiento Rietveld, los parámetros obtenidos mediante esta técnica se muestran en la Tabla 4.3 y, se puede observar que, las fases de albita y anortita sódica cuentan con $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$ lo cual indica que corresponden a la fase triclinica con grupo espacial $\bar{C}1$. En cuanto respecta al cuarzo este pertenece a la fase trigonal con el grupo espacial $P3_121$. Cabe destacar que también se cuantificaron los porcentajes de estas fases, teniendo mayor contenido de la fase albita con el 64.9%, por su parte el 24 y 11.3 % corresponden al cuarzo y a la anortita sódica, respectivamente.

En particular los picos situados entre el rango de 21 y 38° en 2θ corresponden a los picos característicos para la fase vítrea de las VAs [124]. Estos resultados concuerdan con lo observado en sus composiciones químicas que se mostrarán más adelante. Al mismo tiempo, estos resultados, son similares a los encontrados por Hernández y col., [125] para este tipo de ceniza y de manera similar concuerdan con lo estudiado por Perrudin y col., [126] quienes observaron estas fases en una interacción entre GZO y CMAS con composiciones similares a las del presente trabajo.

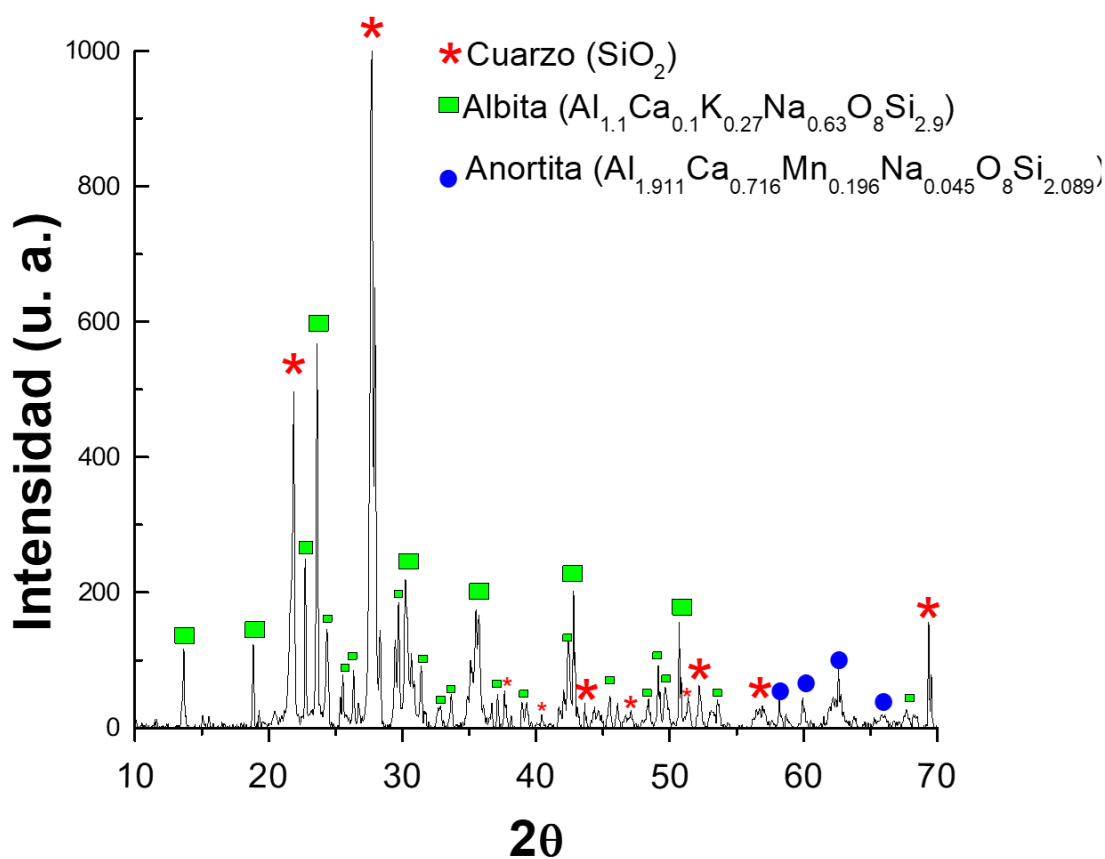


Figura 4.11 Patrón de difracción de las cenizas del volcán Popocatepetl.

Tabla 4.3 Parámetros estructurales de las fases de las cenizas del volcán Popocatepetl.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	% Fase
Cuarzo (SiO₂)	4.775	----	5.3046	----	----	----	24
Anortita (Al _{1.911} Ca _{0.716} Mn _{0.196} Na _{0.045} O ₈ Si _{2.089})	8.131	12.847	7.069	94.03	115.9	90.72	11.3
Anortoclasa (Al _{1.1} Ca _{0.1} K _{0.27} Na _{0.63} O ₈ Si _{2.9})	8.278	12.949	7.145	91.79	116.16	90.19	64.9

4.3.2 Morfología y distribución del tamaño de partícula de las VAs

Las partículas de las cenizas de la erupción del volcán Popocatepetl en estado natural, fueron caracterizadas morfológicamente y se muestran en la Figura 4.12a. Se observa que estas partículas presentan superficies rugosas, amorfas con lados irregulares y puntiagudos. Esta morfología de partículas es diferente a las estudiadas por Djobo y col., [127] quienes analizaron partículas de ceniza de las erupciones del volcán de *Loum* ubicado en la región litoral de Camerún donde si bien se muestran partículas con forma rocosa, mayormente gruesas, la diferencia radica en que sus aristas están más definidas por tener formas más angulares y existe una mayor dispersión de partículas con diferentes tamaños.

Por otra parte, las partículas analizadas por Nurfiani y Maisonneuve [128] correspondientes al volcán *Tangkuban Perahu* ubicado en Indonesia son muy similares en cuanto a la morfología a las del Popocatepetl, no obstante, su superficie presenta la notable diferencia, de tener grietas. Por lo tanto, existe una clara diferencia en las formas generales de las partículas en función de la zona geográfica en donde se ubican los volcanes.

En cuanto a la distribución del tamaño de partícula correspondiente a las partículas de las cenizas del volcán Popocatepetl en términos de la densidad acumulada y distributiva medida por difracción laser, se presenta en la Figura 4.12b. Se puede observar que existen tamaños variables en el orden de varias micras, en donde el tamaño promedio es de $x_{50} = 88.61 \mu\text{m}$.

También, existen un pequeño porcentaje de partículas con tamaños entre 0 y 10 μm , los cuales concuerdan con las obtenidas por Obenholzner y col., [129] para las VAs del volcán Popocatepetl. A su vez, se ha encontrado en la literatura que la mayoría de las fallas ocasionadas en los TBC son particularmente provocadas por partículas cuyos tamaños oscilan entre 0-10 μm , ya que estas pueden fundirse más fácilmente y a su vez pueden infiltrarse con mayor destreza en la porosidad de los recubrimientos, en cambio, las partículas con tamaños superiores a las 10 μm erosionan y fracturan al cerámico [130]. Por lo tanto, con los resultados anteriores, se puede resumir que la gran mayoría de las partículas del Popocatepetl tienen una mayor probabilidad de erosionar los recubrimientos, aunque de igual

manera un porcentaje puede infiltrarlos, evidenciando así el daño importante que pueden causar en la industria aeroespacial.

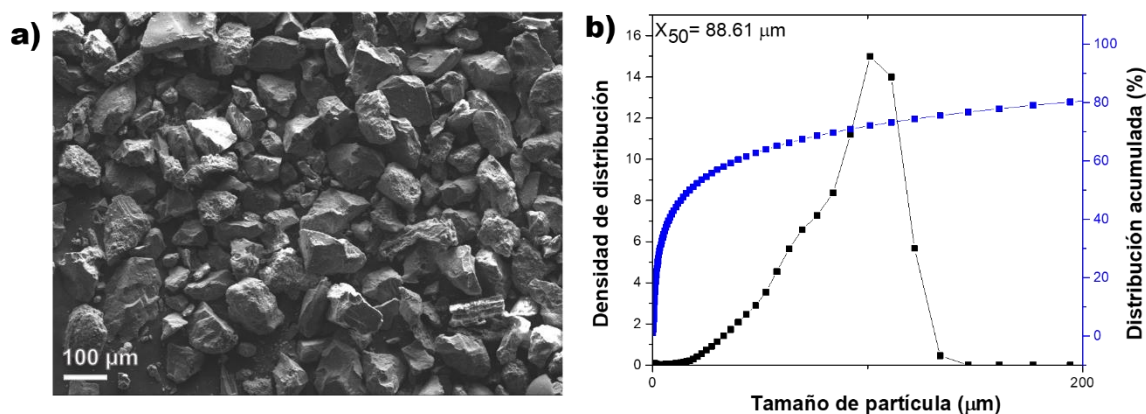


Figura 4.12 (a) Morfología y (b) distribución de tamaño de partícula para las cenizas del Popocatepetl.

4.3.3 Composición química elemental de las VAs

Las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural fueron caracterizadas mediante la técnica de FRX dando como resultado su composición química elemental, representada por los óxidos correspondientes más estables, la cual se presenta en términos del porcentaje molar (mol%) en la Tabla 4.4. Los resultados muestran que las VAs tienen como óxidos principales al óxido de silicio, alúmina y al óxido de hierro con un 52.8, 12.9 y 12.2%, respectivamente, dando un total de 77.9% de la cantidad de muestra. Por otro lado, los óxidos menores presentes son el óxido de calcio, potasio, sodio, titanio y magnesio, conformando el 22.1% restante.

Ahora bien, en la Figura 4.13 se muestra la evaluación de la composición química elemental mediante la técnica de EDS, en la que se observa que las partículas de las cenizas volcánicas son ricas en silicio, aluminio las cuales están mayormente localizadas en las partículas más grandes; también se muestra la presencia de hierro y calcio, los cuales se

encuentran más puntualmente en las partículas de menor tamaño, corroborando así, los resultados anteriormente obtenidos por FRX.

La composición química de las VAs se debe principalmente a las condiciones de erupción volcánica y de la materia volátil de las capas inferiores de la Tierra, Alraddadi y col., [131] hicieron una comparación de la composición química de diferentes cenizas volcánicas, en donde obtuvieron resultados que mostraron que las cenizas contienen elementos principales, incluidos el SiO_2 y la Al_2O_3 , con porcentajes entre el 44.8- 71.6% y 10.8-16.64%, respectivamente. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y con base a lo ya mencionado, se afirma que efectivamente corresponde a la composición característica de las VAs y además, concordar con Hernández y col., [125] quienes obtuvieron resultados similares para las VAs del Popocatepetl.

Tabla 4.4 Composición química elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural medidas por FRX.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MgO
52.8	12.9	12.2	12.1	2.54	1.67	1.54	1.51

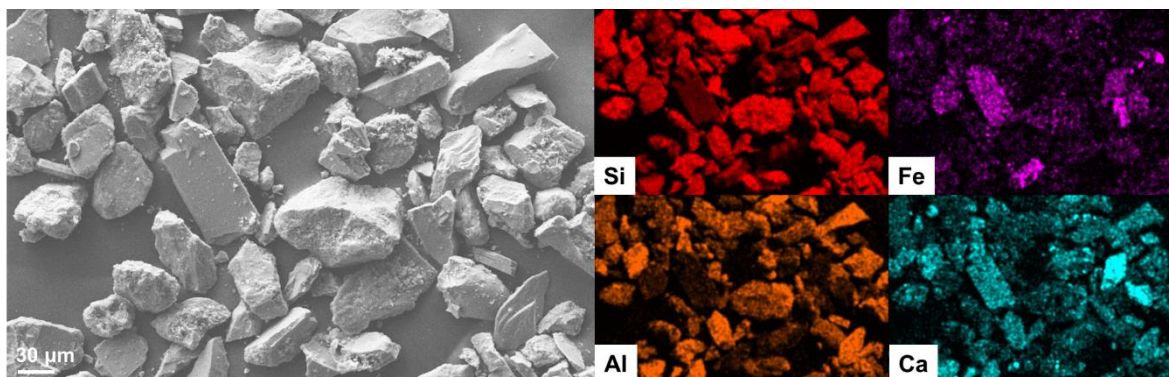


Figura 4.13 Micrografía y mapeo químico elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl en estado natural.

Las VAs fueron compactadas en forma de pastilla de un diámetro de 10 mm y tratadas térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1250 °C a 10 °C/min. La evaluación del

comportamiento térmico consistió en una caracterización química y morfológica por FRX y SEM, respectivamente. Los resultados de su composición química se muestran en la Tabla 4.5 mostrando que las VAs fundidas están compuestas por los óxidos principales de silicio, alúmina, óxido de hierro y calcio, de la misma manera que las VAs en estado natural, en cambio estas presentan un 59.6, 15, 6.76 y 6.52 % mol, respectivamente, sumando un total del 87.88% de la cantidad de muestra, siendo mayor al de las VAs sin fundir y presentando al óxido de magnesio, sodio y potasio como óxidos menores, conformando el 12.12 % restante. Con respecto a estos resultados, podemos ver que aumentó la cantidad del silicio siendo proporcional al incremento de la cantidad de masa de la matriz vítrea. Una gran cantidad de matriz vítrea significa que puede infiltrar la porosidad del recubrimiento o influir en la formación de productos de reacción [131].

Por su parte, al calentarse, el compacto de VAs sufrió una evolución geométrica sistemática categorizada por Song y col., [132] como temperatura de flujo (FT), la cual permite conocer la viscosidad que tienen las cenizas dependiendo de la temperatura, y es importante destacar que el potencial de adherencia de las VAs aumenta con la temperatura a medida que disminuye su viscosidad. Además, esto resulta de la densificación durante la formación y el crecimiento del cuello entre las partículas de ceniza a medida que se sinterizan. La fusión provoca también un cambio en el factor de forma a medida que los bordes afilados de las muestras se suavizan y las esquinas se redondean, evolucionando a una media esfera (Figura 4.14).

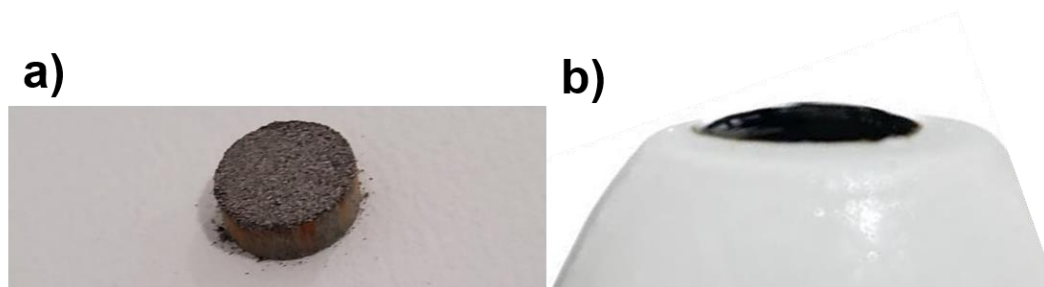


Figura 4.14 a) Cenizas en estado natural compactadas y b) compacto de cenizas fundidas a 1250 °C por 1 h.

Ahora bien, con la finalidad de observar los cambios morfológicos, las muestras fueron caracterizadas por SEM en su superficie fundida y se le realizó un mapeo químico elemental mostrado en la Figura 4.15. En donde se observa que, al elevar la temperatura, los

componentes de las cenizas se mezclan de manera homogénea, siendo este un riesgo debido a que como se comentó anteriormente, las VAs fundidas tienen la capacidad de infiltrarse con mayor facilidad en la porosidad de los TBC.

Tabla 4.5 Composición química elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl tratadas térmicamente a 1250°C y medidas por FRX.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
59.6	15	6.76	6.52	4.97	3.13	2.23

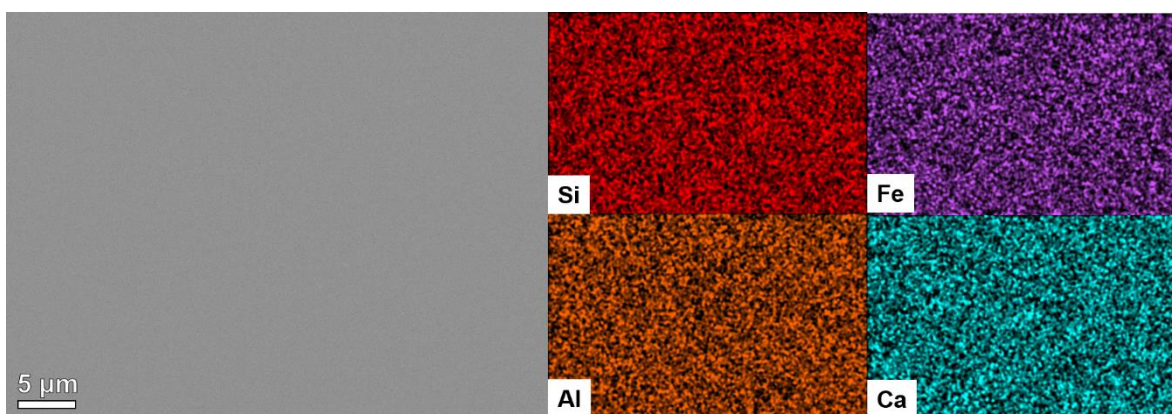


Figura 4.15 Micrografía y mapeo químico elemental de las cenizas del volcán Popocatepetl tratadas térmicamente a 1250 °C.

4.3.4 Identificación de los enlaces moleculares de las VAs mediante análisis FTIR

El análisis de espectroscopia infrarroja se realizó para determinar los grupos funcionales presentes en las partículas correspondientes a las VAs del Popocatepetl en su estado natural, los cuales se presentan en la Figura 4.16. Las bandas presentes en 3420 y 1630 cm⁻¹ son características de las vibraciones de tipo estiramiento y flexión, respectivamente, de los enlaces O-H del grupo silanol y de las moléculas de agua que puede deberse a adsorción de humedad del ambiente como lo afirma Kumar y col., [133]. En segunda instancia se observan las bandas en los números de onda 2920 y 2856 cm⁻¹ correspondientes a enlaces de vibración C-H que se encuentran en la molécula del metano [134].

Por otro lado, la banda con número de onda 2303 cm^{-1} indica la presencia de carbonatos que posiblemente se adsorbieron físicamente en la fase vítrea en forma de la molécula de CO_2 . Es importante destacar que la presencia de estos elementos, el agua, el metano y el CO_2 son comunes para partículas de la familia de los calcio-aluminosilicatos, de entre los cuales se encuentran las VAs como estas. Seguido de esto, se observa una banda en 1036 cm^{-1} , la cual es la principal relacionada con la vibración del enlace $\text{SiO}/\text{Al-O}$ de la estructura que se encuentra de igual manera dentro de los calcio-aluminosilicatos, esto se puede atribuir al aumento de la longitud de la cadena molecular del silicio junto con los enlaces de los oxígenos, que corresponden a la recristalización de la fase vítrea a la fase del cuarzo [127]. Es por ello que, entrando a la zona dactiloscópica de la muestra analizada, se encuentran bandas en 773 y 580 cm^{-1} que están claramente relacionadas con las vibraciones del anillo de los enlaces de la red que conforma al silicato [135] y más específicamente la banda del cuarzo aparece en 773 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión de los enlaces de Si-O-Si y la banda de 580 cm^{-1} se debe a una ruptura del enlace del silicato, dejando como resultado un enlace menos fuerte, conduciendo a la formación de más oxígeno (enlace Si-O) [127]. Respecto a la banda en 472 cm^{-1} esta pertenece a la vibración del enlace Si-O-Fe [135].

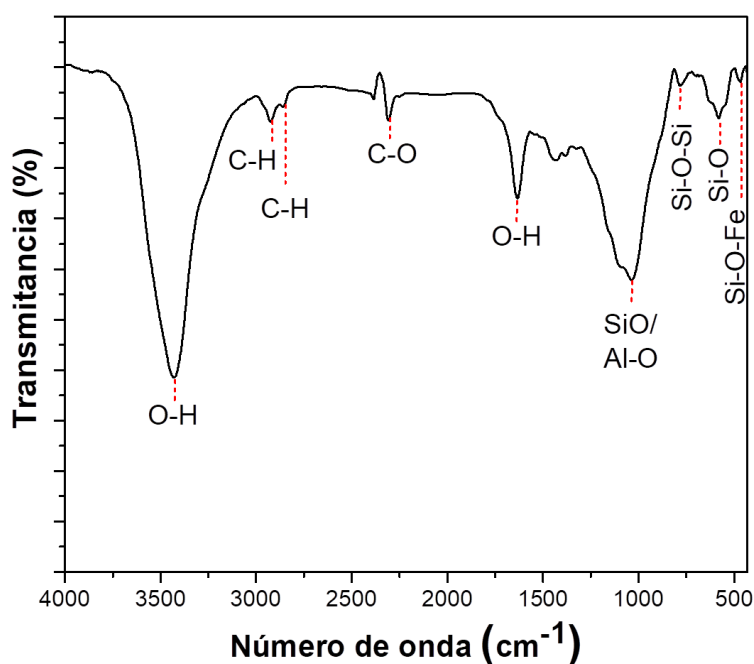


Figura 4.16 Espectros de infrarrojo de las partículas en estado natural de las cenizas del volcán Popocatepetl.

4.4 Caracterización química, estructural y morfológica de las mezclas LGZO:VAs

Una vez analizados y discutidos los resultados tanto para los sistemas cerámicos de zirconato de lantano y gadolinio a diferentes estequiometrias y de las cenizas del volcán Popocatepetl. Ahora se procederá a analizar las mezclas homogéneas compactadas de los cuatro sistemas con las VAs mostradas en la Figura 4.17, mismas que fueron expuestas a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °/min durante 1 y 10 h. Las muestras presentaron similitudes en las tonalidades que van desde tonos amarillos a marrones conforme se aumentó el tiempo de exposición del tratamiento térmico. Como se puede observar, la superficie de todas las muestras presenta porosidad y en partículas las muestras con mayor cantidad de lantano, exhiben la formación de burbujas de gran tamaño, las cuales se rompieron al momento del desbaste y pulido como se aprecia en la imagen. Según Chen y Zhao [9], estas burbujas se deben al desprendimiento de gases de SO₂, CO₂ y/o HCl que son producto en muy baja concentración de reacciones químicas de las cenizas a altas temperaturas.

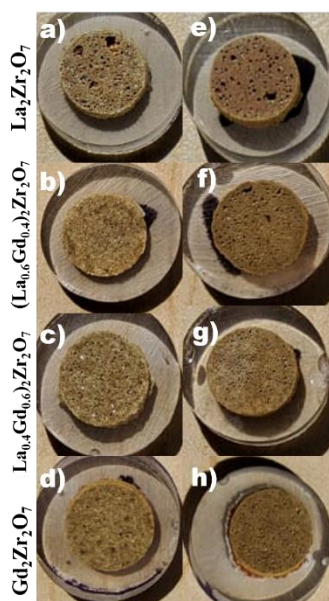


Figura 4.17 Mezclas compactadas y homogenizadas de LGZO:VAs con una relación en masa de 60:40 % peso, tratadas térmicamente (a-d) por 1 h y (e-h) por 10 h.

4.4.1 Identificación de los productos de reacción entre LGZO:VAs

Como se mencionó anteriormente, las mezclas fueron estudiadas por DRX, MEB y EDS con el objetivo de identificar los productos de reacción generados por la interacción entre los sistemas cerámicos y las cenizas del volcán Popocatepetl, considerando que la relación en masa de las mezclas fueron 60:40 % peso (cerámico: ceniza). Es por ello que, en la siguiente sección nos referiremos a los resultados obtenidos y, al análisis y discusión de dicha caracterización físico-química. Comenzando con los patrones de difracción correspondientes a las interacciones entre LGZO:VAs tratadas térmicamente por 1 y 10 h, presentados en la Figura 4.18 y Figura 4.19, respectivamente. Como primera observación, la fase pirocloro desapareció en cada muestra, mientras que después de la interacción aparecieron fases correspondientes a estructuras silicato-apatita y ZrO_2 , es por ello que, todos los patrones de difracción muestran una ligera línea amorfa debido a la ceniza y por la formación de la matriz vítrea, mayormente observable en la muestra $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$:VAs Figura 4.18a y $(\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$:VAs Figura 4.19b.

Los patrones de difracción fueron indexados con los patrones teóricos de la estructura apatita de lantano y gadolinio con fórmulas $(\text{La}_{8.8}\text{O}_{25.9}\text{Si}_6$ de acuerdo a su tarjeta cristalográfica PDF 96-720-2573, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{28}$ y $\text{Gd}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ con PDF 49-0443 para ambas). De igual manera, la fase apatita $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ de acuerdo a ICSD #62,147 con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ (176) indexada por Felsche y col., [136] concordando con resultados similares que han sido reportados por diferentes autores [120, 137]; la cual se encuentra en la mayoría de las muestras presente en la región de $28\text{-}32^\circ$ (2θ), con el pico principal característico de esta fase, además podemos observar la presencia de la fase anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ indexada con la tarjeta cristalográfica JCPDS 41-1486, esta última fase se forma a partir de la cristalización de la propia composición de las VAs [138].

Al mismo tiempo, se identificaron fases con base en ZrO_2 con estructura tetragonal (t' - ZrO_2), y cúbica (c - ZrO_2), correspondientes a los grupos espaciales $\text{P4}_2/\text{nmc}$ (137), $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225) con números de carta PDF 96-152-6428 y PDF 96-210-1235, respectivamente. Estas fases presentes son llamados productos de reprecipitación.

De acuerdo al objetivo del presente proyecto, es fundamental estudiar los productos generados entre los sistemas cerámicos y las cenizas volcánicas fundidas. Poerschke y col., refieren que es deseable que las reacciones entre estos dos componentes produzcan fases de cristalización con morfologías que inhiban una mayor infiltración en el TBC. En este contexto y en los siguientes apartados, se analizarán y discutirán los resultados conforme a la clasificación de productos de reacción [66].

4.4.2 Productos de cristalización reactiva

La aparición de la fase apatita $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ se debe a la presencia del CaO y SiO_2 provenientes de las VAs, se puede observar esta fase en casi todas las muestras, lo que indica ser una fase estable en contacto con fundidos que cubren una gama variada de proporciones de Si:Ca, además esta fase se ha identificado como un producto de reacción con una estructura sin defectos, entre los CMAS y los TBC, los cuales cristalizan a temperaturas $>1192^\circ\text{C}$, la formación de esta fase es potencialmente deseable ya que se ha demostrado que cristalizan de forma rápida para detener la infiltración de la masa fundida y la desestabilizan para aumentar la viscosidad, lo que da como resultado de una barrera anti-cenizas volcánicas [139]. Por su parte, Perrudin y col., [126] informan que el aumento del contenido de óxido de tierra rara en la masa fundida de las partículas a base de silicio, favorecería la formación de los silicatos de tierras raras ($\text{La}_{8.8}\text{O}_{25.9}\text{Si}_6$, $\text{Gd}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ y $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{28}$), los cuales presentan una alta variabilidad química y amplios rangos de solución sólida, además de vacancias de cationes, debido a que el exceso de Ca se acomoda mediante la sustitución de un elemento RE creando así las vacantes en la red iónica O [140]. Estos productos de reacción cuentan también con la característica de que estos se vuelven más estables con respecto al aumento del radio iónico.

Se observa, además, que hay un aumento de la presencia de la fase apatita proporcional al aumento del tiempo del tratamiento térmico, lo cual puede referirse a que hay un mayor contenido de Si fundido y de RE con el cual puede reaccionar. La velocidad de la cristalización de esta fase depende principalmente de 3 factores: la solubilidad del material cerámico con los silicatos fundidos, segundo, las entalpías de formación de la fase apatita y

tercero la reactividad que tienen los sistemas implicados. Se menciona en la literatura [141] que, los zirconatos de gadolinio presentan una mayor solubilidad con respecto a los zirconatos de lantano. Una mayor solubilidad significa que existe un tiempo de interacción más largo para recrystalizar, lo que implica un retraso en el tiempo para que la masa fundida infiltre en el TC.

4.4.3 *Productos de cristalización intrínseca*

Conforme los zirconatos van interaccionando con las VAs fundidas, la composición química de estas últimas cambia, lo que lleva a generar productos de cristalización intrínseca que reducen de mejor manera la fracción líquida y contribuye a detener el flujo de las VAs [142]. Una de estas fases es la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) que es miembro de la familia de los feldespatos, su simetría triclinica y su radio del catión se asemeja con la fase albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) proveniente de las VAs [143]. La anortita reacciona con el Al proveniente de las VAs cuando ningún de los otros productos de reacción interactúa con las pequeñas cantidades de este óxido presentes en la muestra, de hecho, esta fase aparece solamente en las muestras tratadas térmicamente a 10 h, lo cual se infiere que, a mayor tiempo del tratamiento térmico, mayor tiempo tiene de reaccionar y formar dicha fase. Además, según los datos obtenidos para FRX de las VAs, cuando estas están fundidas contienen mayor cantidad de alúmina y es por esta razón que hay mayor probabilidad de formación de anortita.

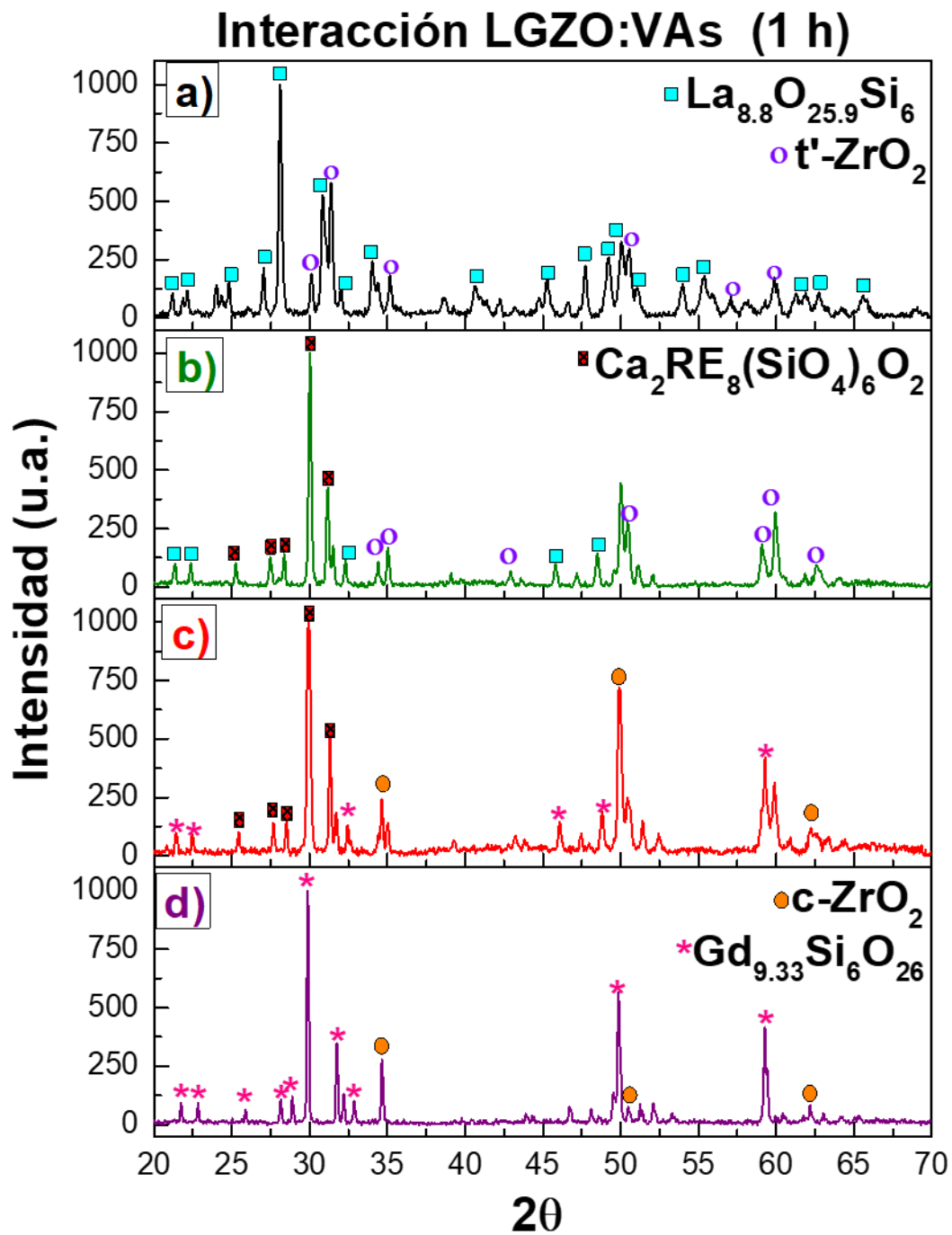


Figura 4.18 Patrones de difracción de las interacciones entre la ceniza del volcán Popocatépetl y el sistema cerámico (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 Y (d) GZO tratados térmicamente a 1250 °C durante 1 h.

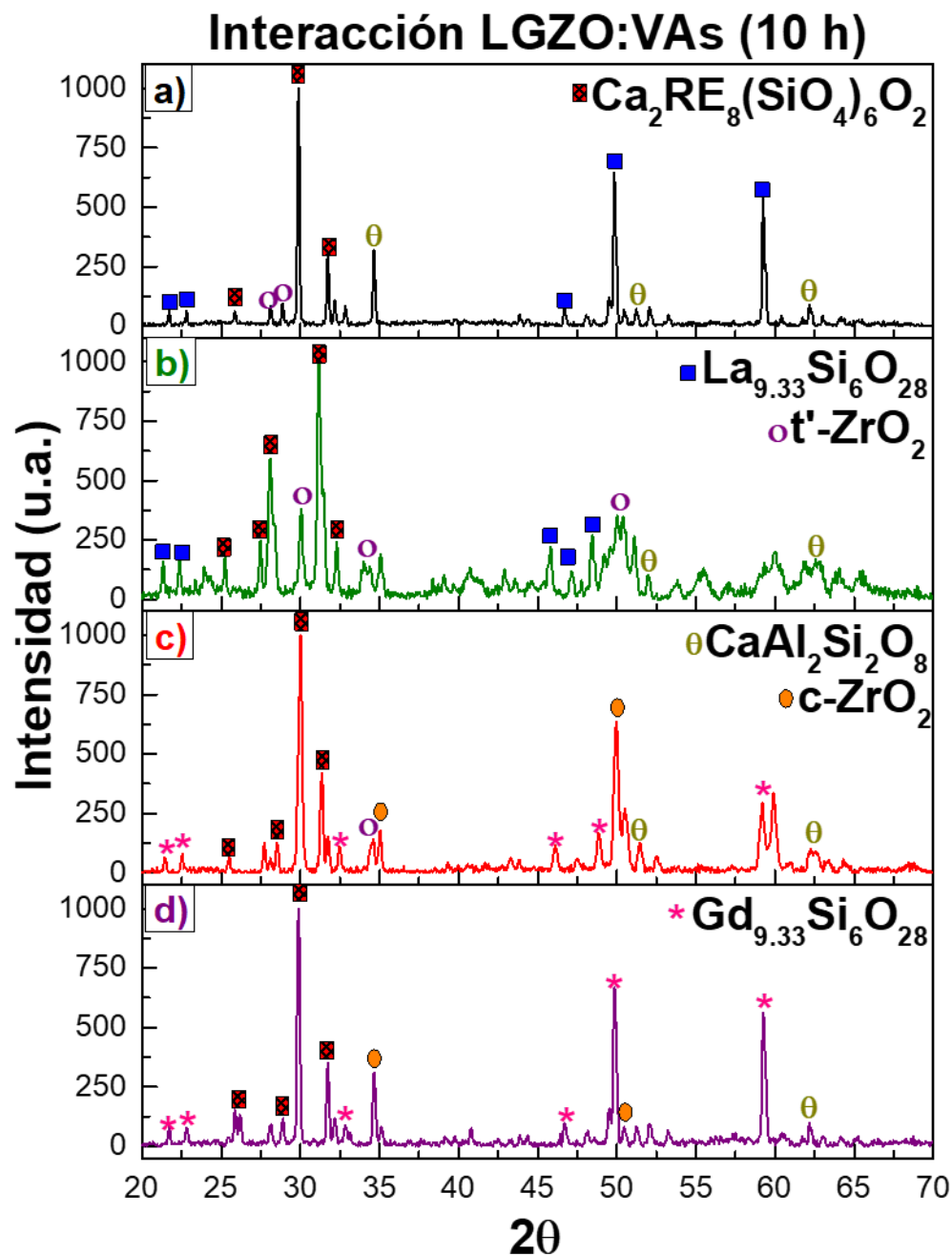


Figura 4.19 Patrones de difracción de las interacciones entre la ceniza del volcán Popocatepetl y el sistema cerámico (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO tratados térmicamente a 1250 °C durante 10 h.

4.4.4 Morfología de los productos de reacción

Por otro lado, en la Figura 4.20, se presentan las micrografías de todas las interacciones realizadas, las cuales se organizaron por estequiometría del $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ donde $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 y por tiempo de tratamiento térmico de menor a mayor. En forma general se puede observar que, al aumentar el tiempo del tratamiento térmico, las partículas de las mezclas de igual manera incrementan su tamaño y su dispersión. El siguiente análisis se hará haciendo énfasis a las fases identificadas por medio de la técnica DRX y por la morfología obtenida por Guijosa y col., [141] resumida en la Tabla 4.6 de acuerdo a los productos de reacción. Con los resultados obtenidos, se puede ver claramente la presencia de 2 formas, una es de prismas hexagonales característicos de la fase apatita, silicatos de tierras raras y anortita. Asimismo, se observa una forma globular característica de los productos de reprecipitación correspondientes al ZrO_2 , en donde las formas circulares corresponden a la fase $c\text{-ZrO}_2$ y la morfología ovalada respecta a la fase $t'\text{-ZrO}_2$.

Además, como observación general en la Figura 4.20, se puede observar la presencia de un área oscura al fondo, la cual corresponde a una matriz vítrea (MV). Dicha matriz es observada para este tipo de material por Guijosa y col., [141] quienes determinaron que esta matriz está constituida principalmente por dos fases, la albita y anortita sódica, las cuales cuentan con estructura cristalina triclinica, pertenecientes al grupo de los feldespatos plagioclasas, los cuales se caracterizan por estar compuestos por los elementos de Si, Al, Na y Ca, con la presencia de elementos tales como La, Gd y Zr debido a los zirconatos de La-Gd junto con trazas de Mg, elemento proveniente de las VAs.

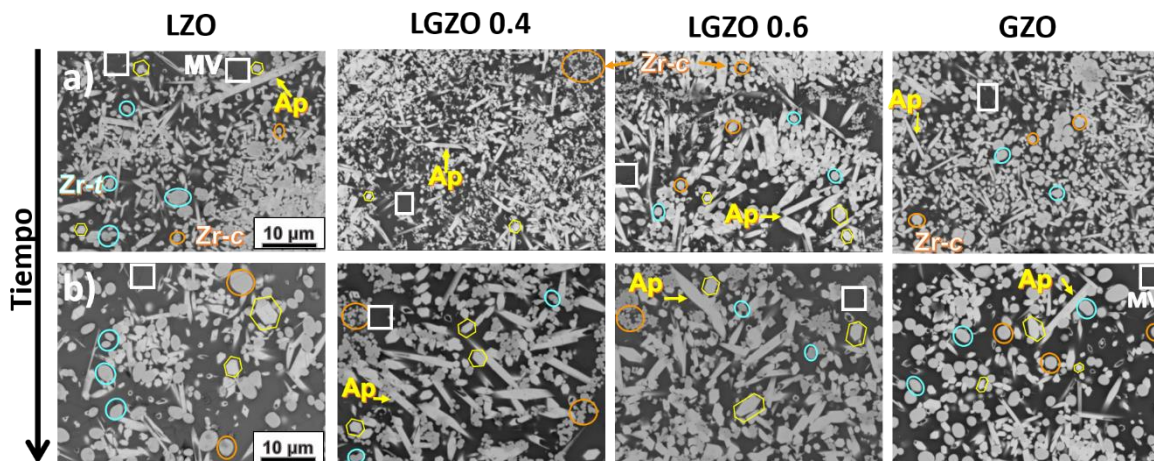


Figura 4.20 Imágenes MEB de la superficie de las pastillas, observando su morfología y crecimiento, para (a) muestras tratadas a 1 h y (b) muestras tratadas a 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea.

Tabla 4.6 Clasificación de los productos de reacción obtenidos en las interacciones del sistema cerámico $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ y las VAs del Popocatepetl.

		Producto de reacción	Estructura Cristalina y grupo espacial	Morfología Identificada
Productos Primarios	Cristalización reactiva	Silicatos tipo Apatita $Ca_2(La, Gd)_8(SiO_4)_6O_2$ $Gd_{9.33}Si_6O_{26}$ $La_{8.8}O_{25.9}Si_6$ $La_{9.33}Si_6O_{28}$ $CaAl_2Si_2O_8$	Hexagonal $P6_3/m$	
	Reprecipitación	Zirconia (c, t') $(Zr, Gd, La)O_{1-x}$	- Cúbica $Fm3m$ - Tetragonal $P4_2/nmc$	

Las micrografías de las mezclas de LGZO:VAs tratadas térmicamente a 1250 °C durante 1 y 10 h se muestran en las Figuras 4.21-4.24, junto con sus respectivos mapeos químicos elementales. En primera instancia y de manera general para las muestras tratadas a ambos tiempos de tratamiento térmico, la presencia de una fase oscura perteneciente a la MV ya antes mencionada, la cual contiene una gran cantidad de Si, Al, Ca, Mg y Fe. Se

identifican también, elementos tales como: La, Gd (según la muestra), Zr, O y Mg quienes constituyen tanto al cerámico, como a las VAs. En esta serie de mapeos, los sitios en que se encuentran los elementos de La y/o Gd, Zr, O, Si, Al, Ca, Fe y Mg coinciden perfectamente con las partículas mostradas en respectiva micrografía de color gris.

Ahora bien, en las micrografías correspondientes a las interacciones tratadas térmicamente a 1 h, se pueden encontrar algunas partículas globulares y cristales en forma de prisma hexagonal, debido a que los zirconatos sufrieron una reacción en un corto tiempo. Conforme el tiempo de tratamiento térmico se prolongó de 1 h a 10 h, el tamaño de partícula en forma de prisma hexagonal y de las partículas globulares, aumentó $\pm 2.95 \mu\text{m}$ aproximadamente. También cabe destacar que, de acuerdo al análisis de EDS, las partículas en forma de prismas hexagonales y partículas globulares, contienen una cantidad grande de Zr y además una pequeña cantidad de La, Gd, Ca, Al y Fe.

De acuerdo a estos resultados y a los obtenidos por DRX de las interacciones entre los LGZO:VAs, se puede confirmar que la morfología globular y en forma de prisma hexagonal, corresponden a las fases ya descritas. Además, la fase oscura intersticial que se ubica en la red de apatita y zirconia tiene una proporción de elementos cercana a la de las VAs, lo que indica que esta región oscura es prácticamente trazas de VAs [144]. Li y col., [137] reportan resultados parecidos, para este tipo de cerámicos cuando interaccionan con VAs sintéticas.

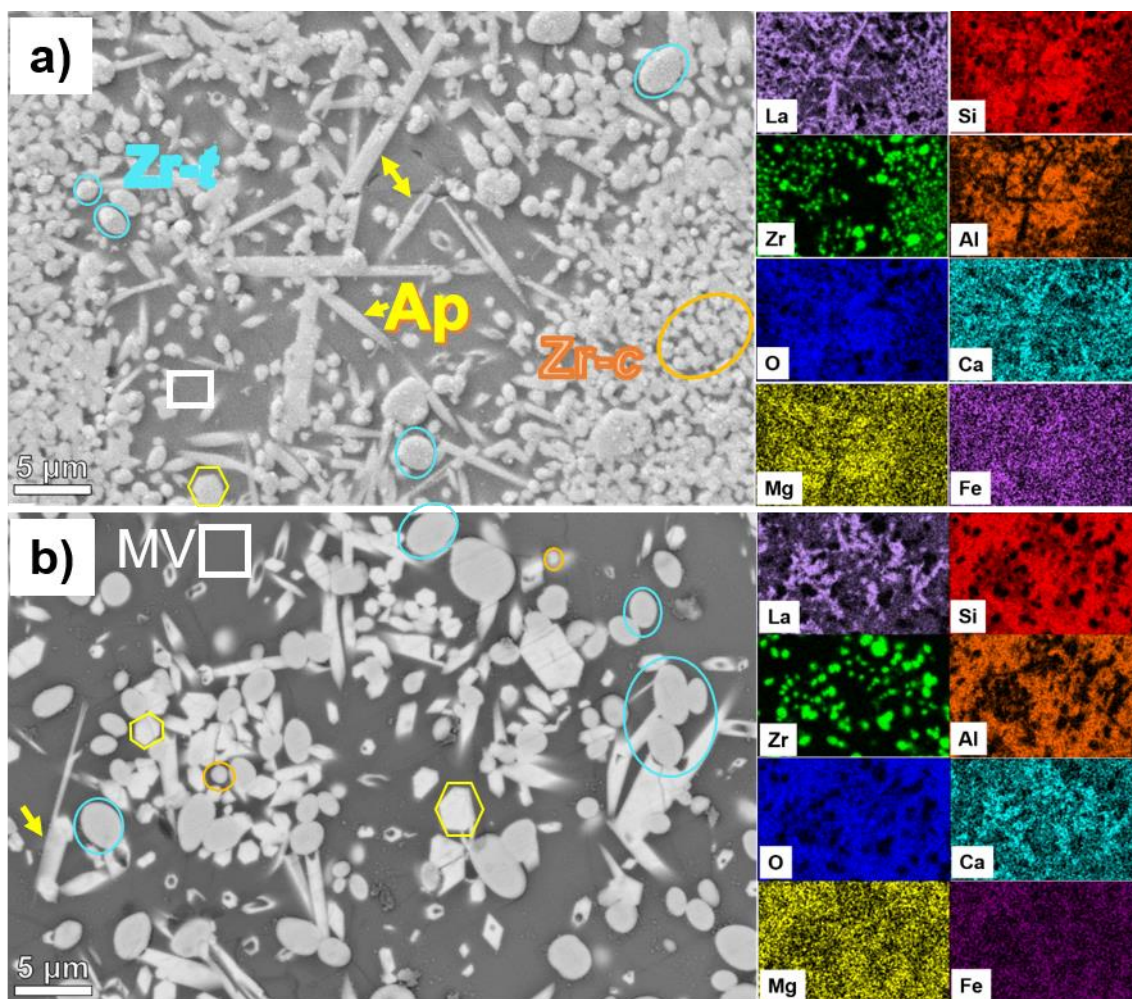


Figura 4.21 Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LZO:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea.

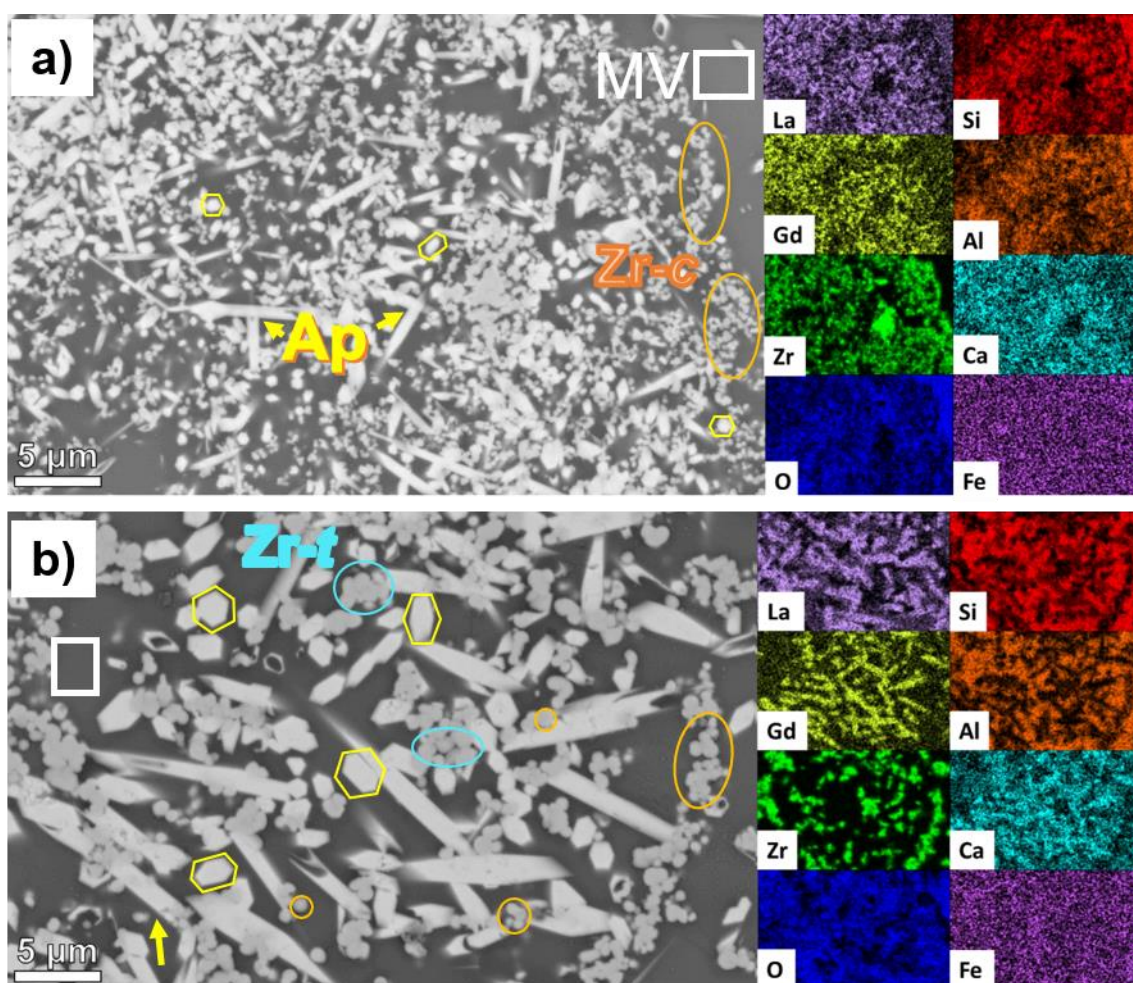


Figura 4.22 Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LGZO 0.4:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea.

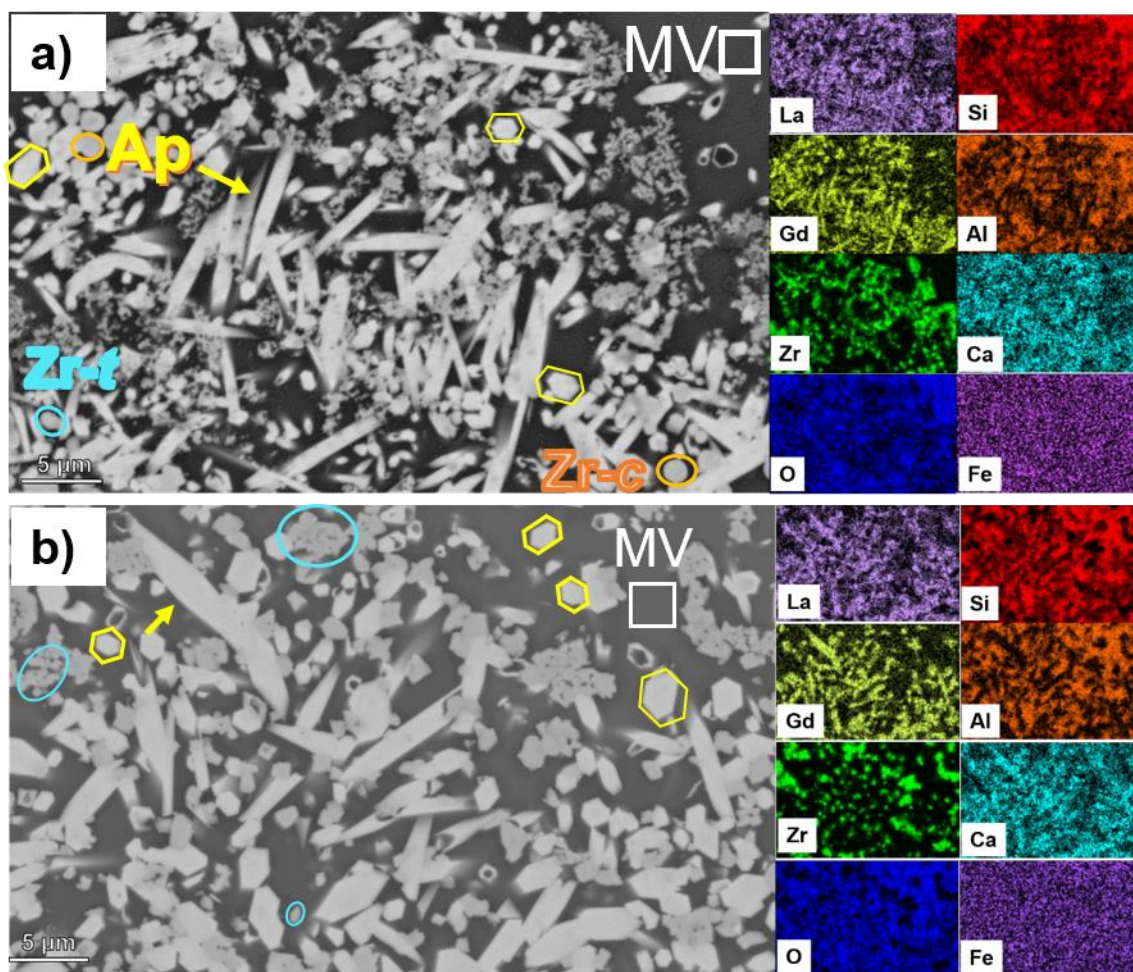


Figura 4.23 Micrográficas y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre LGZO 0.6:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea.

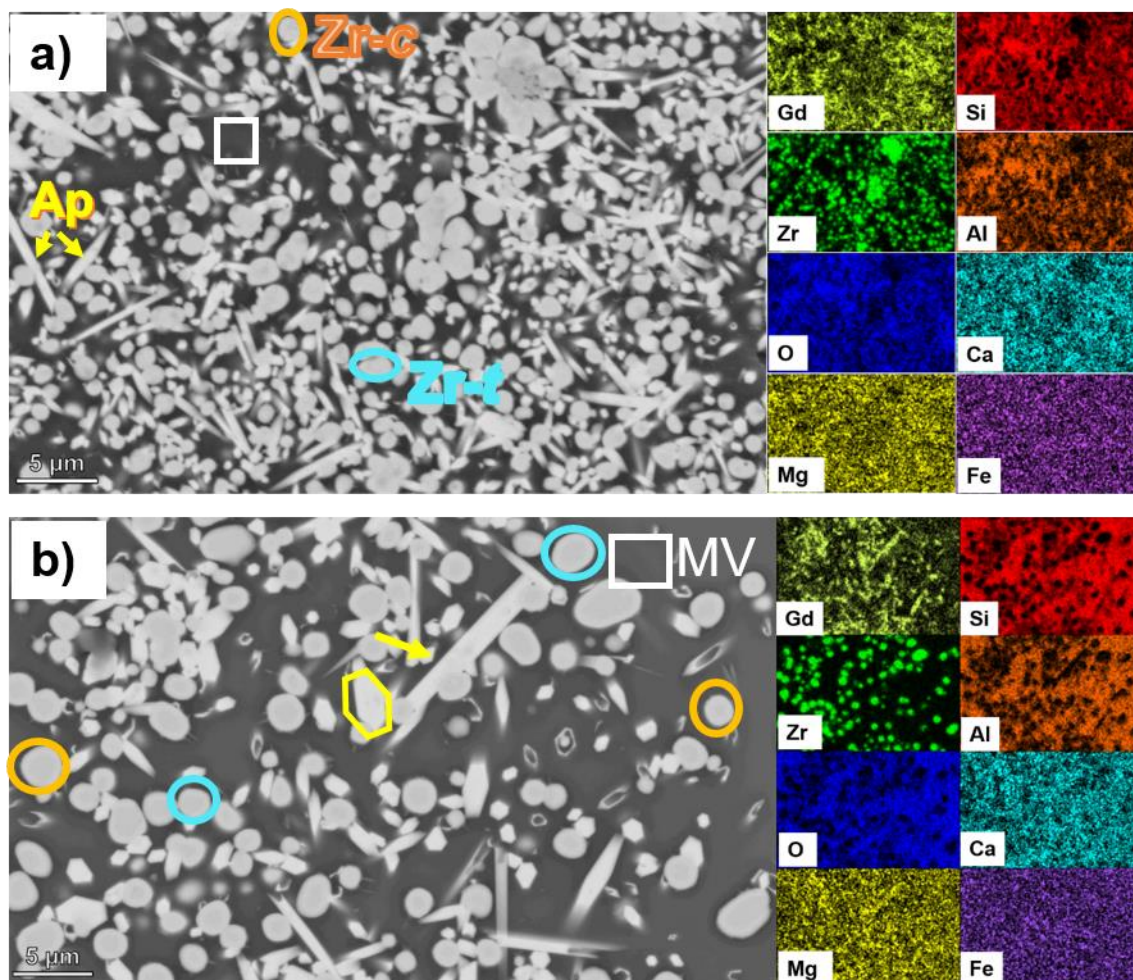


Figura 4.24 Micrografías y mapeo químico elemental de la superficie de las pastillas producto de la mezcla entre GZO:VAs tratadas a 1250 °C durante a) 1 h y b) 10 h. Donde (Ap) se refiere a la fase silicato tipo apatita, (Zr-c) la fase zirconia cúbica y (Zr-t) la fase zirconia tetragonal y (MV) masa vítrea.

4.4.5 Propiedades mecánicas de LGZO:VAs

A diferencia de la infiltración de partículas a base de silicio, una preocupación adicional es el daño del revestimiento erosivo que está dominado por grietas. Por lo tanto, el módulo de elasticidad y la dureza son propiedades importantes para evaluar en un TC [34].

Es por ello que, a continuación, se analizarán y discutirán los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de dureza (H) y módulo de elasticidad reducido (E_{red}) mediante

la técnica de nanoindentación correspondientes a las superficies de las pastillas producto de la mezcla entre $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ donde $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 y las cenizas del volcán Popocatepetl, los cuales fueron obtenidos a partir del comportamiento de las curvas de carga-profundidad de penetración presentadas en la Figura 4.25 en la cual puede observarse que de manera general en todas las muestras hay una dispersión de curvas, esto debido principalmente a que existen diferentes fases en el material, silicatos tipo apatita, zirconia cúbica y zirconia tetragonal, es decir, que es un material heterogéneo, es por esta razón que al analizar el material, cada fase posee diferentes propiedades elastoplásticas.

Por otra parte, el LGZO con $x = 0.4$ y 0.6 mostrados en la Figura 4.25 b y c muestran un comportamiento similar y con curvas de menor profundidad que los zirconatos puros, este comportamiento se atribuiría a que, con la variación de la cantidad de Gd en el sistema, hay una variación de las propiedades mecánicas correspondientes a la H y E_{red} .

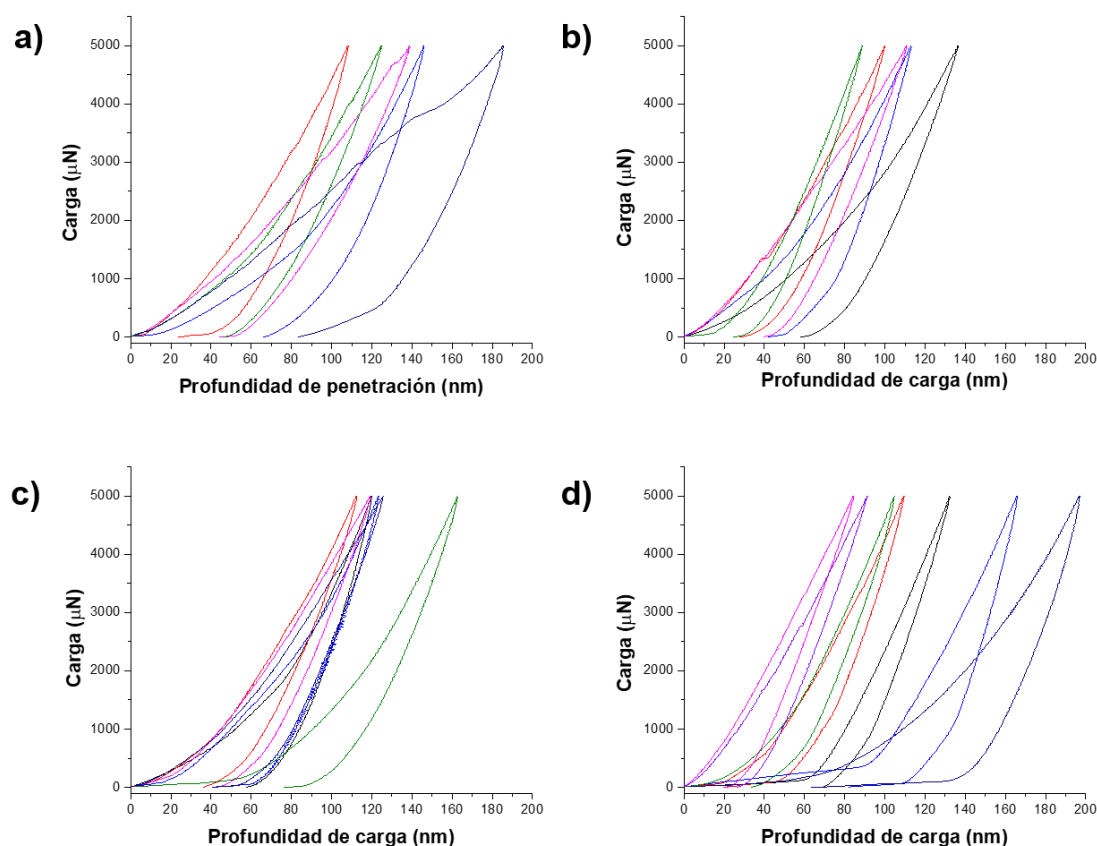


Figura 4.25 Curvas de carga vs profundidad de penetración de (a) LZO, (b) LGZO 0.4, (c) LGZO 0.6 y (d) GZO mezclados con VAs y tratados a 1250 °C por 10 h.

Dicho lo anterior, en las Figuras 4.26 y 4.27 muestran gráficamente los resultados obtenidos por nanoindentación para las interacciones entre $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ donde $x = 0, 0.4, 0.6$ y 1 y las cenizas del volcán Popocatepetl tratados térmicamente a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 y 10 h, respectivamente. El módulo de elasticidad reducido y la dureza de estas interacciones, se muestran en la Tabla 4.7. La interacción dada entre el LZO y VAs muestra el E_{red} más bajo a comparación de las otras mezclas a 1 h de tratamiento (150.45 ± 35.2 GPa) y una nanodureza de 10.16 ± 2.2 GPa. En contraste, la interacción entre LGZO 0.6 y VAs muestra el E_{red} más bajo en el caso de las mezclas a 10 h de tratamiento térmico (135.12 ± 22.7 GPa). Por otro lado, la interacción entre LGZO 0.4:VAs es la que presenta una mayor nanodureza (14.48 ± 3.1 GPa) con un E_{red} de 189.48 ± 30.1 GPa durante el tratamiento térmico a 1 h y el GZO:VAs es el que cuenta con una mayor nanodureza (14.91 ± 6.5 GPa) y E_{red} de 168.81 ± 42 GPa durante el tratamiento térmico de 10 h. Los valores de la nanodureza de los sistemas cerámicos interaccionados con VAs obtenidos en este estudio están cerca del que presenta la YSZ por sí sola (~ 14 GPa).

Schmitt y col. [145] afirman que un recubrimiento cerámico con alta dureza ofrece una buena resistencia al desgaste y protección del sustrato mientras que Tu y col., [144] han descrito que para los materiales TBC con módulos de elasticidad bajos, ayudan a mitigar las tensiones, el riesgo de delaminación durante los ciclos térmicos, además estos pueden llegar a ser más tolerables a la deformación provocada por el impacto de partículas CMAS incluyendo las VAs. Estas propiedades combinadas hacen que los recubrimientos cerámicos sean adecuados como materiales prometedores como TBCs.

Tabla 4.7 Valores del módulo elástico reducido y de dureza correspondientes a las mezclas entre LGZO:VAs tratados térmicamente a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 y 10 h.

Muestra	H (GPa)		Ered (GPa)	
	1 h	10 h	1 h	10 h
LZO:VAs	10.16 ± 2.2	9.29 ± 4.2	150.45 ± 35.2	140.69 ± 51.2
LGZO 0.4:VAs	14.48 ± 3.1	12.86 ± 5	189.48 ± 30.1	168.81 ± 42
LGZO 0.6:VAs	12.86 ± 5	10.85 ± 2.8	168.81 ± 42	135.12 ± 22.7
GZO:VAs	13.5 ± 5.1	14.91 ± 6.5	227.47 ± 89.2	179.92 ± 32

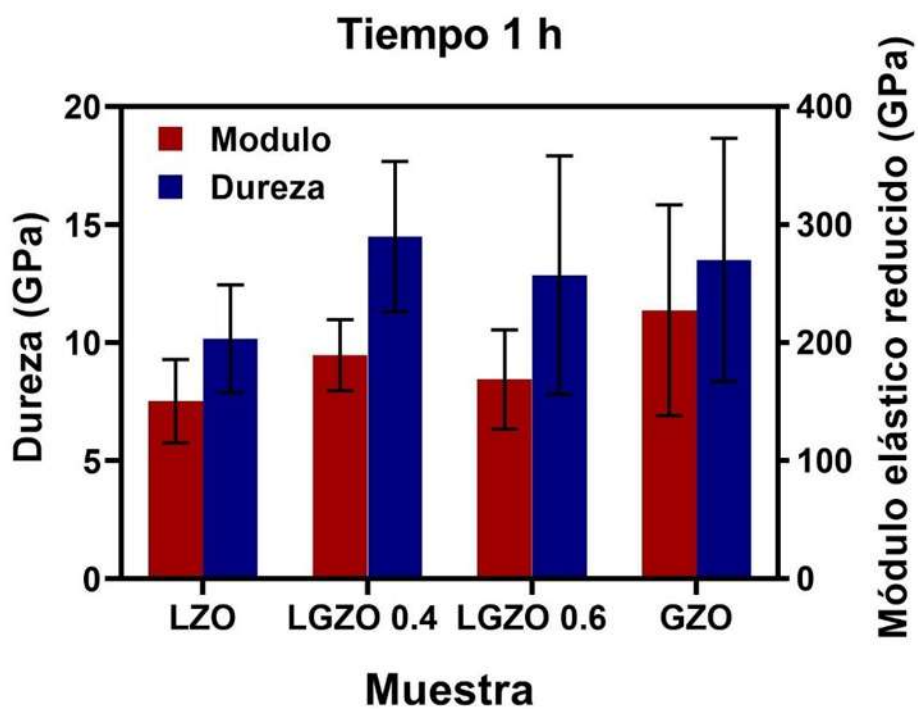


Figura 4.26 Módulo elástico y dureza de los zirconatos de lantano y gadolinio tratados térmicamente a 1250 °C durante 1 h mediante nanoindentación.

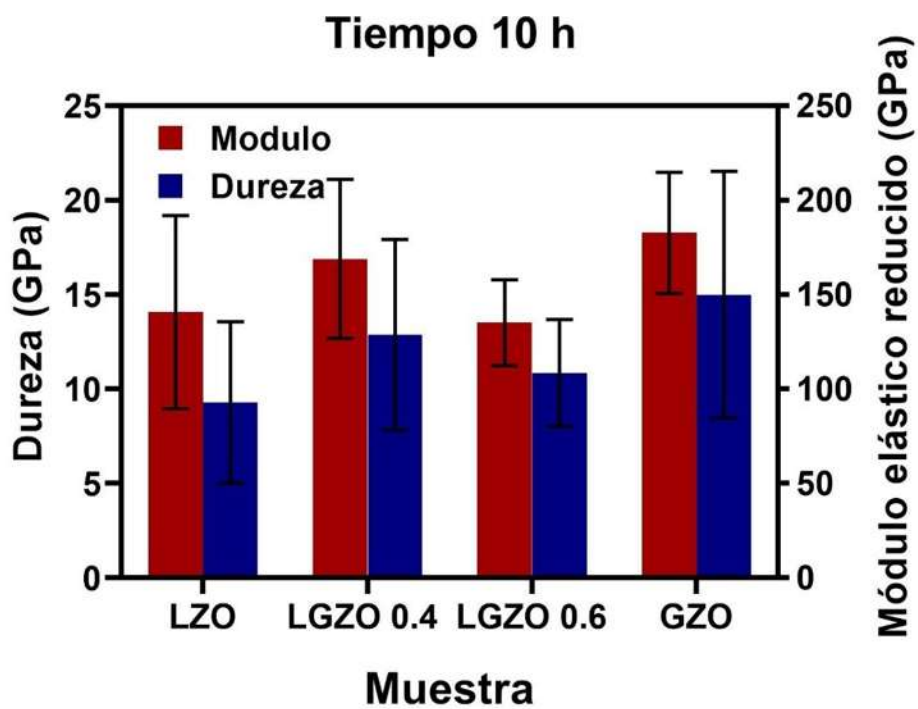


Figura 4.27 Módulo elástico y dureza de los zirconatos de lantano y gadolinio tratados térmicamente a 1250 °C durante 10 h mediante nanoindentación.

5 CONCLUSIONES

1. La síntesis por reacción en estado sólido asistida por molienda mecánica ha sido una técnica fácil, rápida y económica, con el cual se obtuvieron los sistemas cerámicos de LGZO en la fase pirocloro estable a altas temperaturas, morfología irregular y con tamaños en la escala micrométrica.
2. Las cenizas del volcán Popocatepetl son ricas en silicio al presentar fases de la familia de los feldespatos plagioclasas como el cuarzo, la anortita sódica y la albita, las cuales al fundirse incrementan la cantidad de silicio, las cuales presentan un riesgo para el buen funcionamiento de los TBCs.
3. Los productos de reacción formados dependieron de la composición química y estequiometría de ambos componentes de la mezcla LGZO:VAs, obteniendo fases tipo apatita y sus derivados tales como silicatos de tierras raras y anortita. Además, hubo formación de productos de reprecipitación de ZrO_2 provenientes de los sistemas cerámicos.
4. A partir de las micrografías obtenidas por MEB se observó que al aumentar el tiempo del tratamiento térmico en la interacción entre LGZO:VAs, existe un incremento proporcional en el tamaño de partícula y dispersión. Así mismo, se corroboraron los productos de reacción obtenidos por la técnica DRX, con las partículas en forma de prismas hexagonales característicos de la fase apatita.
5. A partir de los resultados obtenidos por nanoindentación se concluye que las estequiometrías $x = 0.4$ y 0.6 del compuesto de LGZO presentan una alta dureza y un bajo módulo de elasticidad para ambos tiempos, siendo estas composiciones prometedoras para ser utilizadas en futuros TBCs.

6 RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

En el presente trabajo se abordaron varios factores involucrados en la síntesis del sistema cerámico LGZO por reacción en estado sólido con diferentes estequiometrías, los cuales se mezclaron con VAs del volcán Popocatepetl para estudiar los productos de reacción obtenidos, así como estudiar sus propiedades mecánicas. Sin embargo, a partir de lo realizado se tienen algunas sugerencias.

Para ello, como recomendación para trabajos futuros se propone que en cuanto a la interacción de la fase pirocloro con cenizas volcánicas a una temperatura de 1250 °C, y para determinar la favorabilidad termodinámica de la reacción entre la fase pirocloro $((\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ y las VAs para lograr formar precipitados de fase apatita de tierras raras, que de acuerdo a la literatura representa una barrera de protección a la infiltración de las VAs en los TBC [58, 141, 146, 147]. Es por esta razón, que es necesario realizar como trabajo a futuro un análisis termodinámico detallado de la energía libre de Gibbs mediante cálculos termodinámicos basados en métodos de primeros principios, como la teoría del funcional de la densidad (DFT) o aproximaciones teóricas más avanzadas, o mediante datos experimentales disponibles en la literatura científica o bases de datos. Dicho estudio detallaría de mayor medida como se comportan estos polvos cerámicos como TBC en contacto con las VAs.

Otro estudio relevante que pudiese aportar a esta investigación sería realizar los mismos ensayos de nanoindentación, pero esta vez a los sistemas cerámicos para así comparar las diferencias entre las magnitudes de las propiedades mecánicas y corroborar aumentos o disminuciones de estas propiedades al interaccionar con las VAs.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tseng S, Chao C, Li D, Fan X. *Experimental and simulation analysis of the evolution of residual stress due to expansion via CMAS infiltration in Thermal Barrier Coatings*. **Coatings**. 11(10). 1148, 2021.
- [2] Gao P-H, Zeng S-C, Jin C, Zhang B, Chen B-Y, Yang Z, Guo Y-C, Liang M-X, Li J-P, Li Q-P. *Thermal conductivity of multi-sized porous Thermal Barrier Coatings at micro and nano scales after long-term service at high temperatures*. **Coatings**. 11(10). 1183, 2021.
- [3] Gao L, Jia F, Lu X. *Preparation and thermal shock resistance of Gd₂O₃ doped La₂Ce₂O₇ Thermal Barrier Coatings*. **Coatings**. 11(10). 1186, 2021.
- [4] Gil M. *Estudio de daño generado por cenizas volcánicas en Recubrimientos de Barreras Térmicas de base itria-zirconia producidos mediante APS*. **Tesis Doctoral.**, Centro De Investigación Y De Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional. México. 2020.
- [5] Clarke D, Levi C. *Materials design for the next generation Thermal Barrier Coatings*. **Annual Review of Materials Research**. 33(1). 383-417, 2003.
- [6] Clarke D R, Oechsner M, Padture N P. *Thermal-barrier Coatings for more efficient gas-turbine engines*. **Mrs Bulletin**. 37(10). 891-898, 2012.
- [7] Cao X, Vassen R, Stöver D. *Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings*. **Journal of the European Ceramic Society**. 24(1). 1-10, 2004.
- [8] Evans A G, Clarke D R, Levi C G. *The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines*. **Journal of the European Ceramic Society**. 28(7). 1405-1419, 2008.
- [9] Chen W, Zhao L. *Review—volcanic ash and its influence on aircraft engine components*. **Procedia Engineering**. 99. 795-803, 2015.
- [10] Torres E. *Volcanes de México*. Documento De Trabajo N°. Universidad Autónoma De México. 1992.
- [11] Bonasia R, Scaini C, Capra L, Nathenson M, Siebe C, Arana-Salinas L, Folch A. *Long-range hazard assessment of volcanic ash dispersal for a plinian eruptive scenario at Popocatepetl Volcano (Mexico): implications for civil aviation safety*. **Bulletin of Volcanology**. 76. 1-16, 2014.
- [12] Naraparaju R, Chavez J J G, Schulz U, Ramana C. *Interaction and infiltration behavior of Eyjafjallajökull, Sakurajima volcanic ashes and a synthetic CMAS containing FeO with/in EB-PVD ZrO₂-65 wt% Y₂O₃ coating at high temperature*. **Acta Materialia**. 136. 164-180, 2017.
- [13] Mechnich P, Braue W. *Volcanic ash-induced decomposition of EB-PVD Gd₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings to Gd-Oxyapatite, Zircon, and Gd, Fe-Zirconolite*. **Journal of the American Ceramic Society**. 96(6). 1958-1965, 2013.
- [14] Torres-Rodriguez J, Gutierrez-Cano V, Menelaou M, Kaštyl J, Cihlár J, Tkachenko S, González J A, Kalmár J, Fábíán I, Lázár I N. *Rare-earth zirconate Ln₂Zr₂O₇ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) powders, xerogels, and aerogels: preparation, structure, and properties*. **Inorganic Chemistry**. 58(21). 14467-14477, 2019.

- [15] Wang X, Zhu Y, Zhang W. *Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by molten salts method*. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 356(20-22). 1049-1051, 2010.
- [16] José C P M, Rosa G A M, Mariano M M, Jesús S H. *Química Aplicada a la Ingeniería*. Ed. Uned, 2015.
- [17] Güeto J M. *Tecnología de los Materiales Cerámicos*. Ed. Editorial Díaz de Santos, S.A., 2010.
- [18] Columbrí F J M. *Materiales y Procesos Avanzados: Materiales de Alta Tecnología*. Ed. Consejo Superior De Investigaciones Científicas, 1993.
- [19] Elizaveta K. *Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección por plasma atmosférico*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica De Valencia. 2012.
- [20] Miller R A. *Current status of Thermal barrier Coatings—an overview*. **Surface and Coatings Technology**. 30(1). 1-11, 1987.
- [21] Poerschke D L, Jackson R W, Levi C G. *Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions*. **Annual Review of Materials Research**. 47. 297-330, 2017.
- [22] Groover M P. *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas*. Ed. Prentice Hall, 1997.
- [23] Munz D, Fett T. *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [24] Wulff J, Moffatt W, Pearsall G, Brophy J, Rose R, Hayden H, Shepard L, Klerer J. *The structure and properties of materials*. **Journal of the Electrochemical Society**. 114(9). 243cb, 1967.
- [25] Sneddon I N. *Boussinesq's problem for a rigid cone*. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. 492-507, 1948.
- [26] Aristizábal Castrillón A, Manrique Torres M R. *Ensayos de Dureza*. Ed. Editorial Pontificia Universidad Javeriana, 2017.
- [27] Núñez C, Roca A, Jorba J. *Comportamiento Mecánico de los Materiales. Volumen II. Ensayos Mecánicos. Ensayos No Destructivos*. Ed. Edicions Universitat Barcelona, 2013.
- [28] Doerner M F, Nix W D. *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. **Journal of Materials Research**. 1(4). 601-609, 1986.
- [29] Oliver W C, Pharr G M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Journal of Materials Research**. 7(6). 1564-1583, 1992.
- [30] Oliver W C, Pharr G M. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. **Journal of Materials Research**. 19(1). 3-20, 2004.
- [31] Flores A. *Indentation in Polymers*. **International Council on Materials Education**. 2017.
- [32] Heimann R B. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Ed. Wiley, 2010.
- [33] Ec S. Heuer AH, Hobbs LW, Editors. *Zirconia-an overview. Advances in Ceramics*. **The American Ceramic Society**, Westerville. 1-24, 1981.

- [34] Hannink R H, Kelly P M, Muddle B C. *Transformation Toughening in zirconia-containing Ceramics*. **Journal of the American Ceramic Society**. 83(3). 461-487, 2000.
- [35] Kisi E H, Howard C. *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*. **Key Engineering Materials**. Ed. 1-36, 1998.
- [36] Wells A F. *Química inorgánica estructural*. **Ed. Reverte**, 1978.
- [37] Rivera-Gil M A, Gomez-Chavez J J, Ramana C, Naraparaju R, Schulz U, Muñoz-Saldaña J. *High temperature interaction of volcanic ashes with 7YSZ TBC's produced by APS: Infiltration behavior and phase stability*. **Surface and Coatings Technology**. 378. 124915, 2019.
- [38] Beele W, Marijnissen G, Van Lieshout A. *The evolution of thermal barrier coatings—status and upcoming solutions for today's key issues*. **Surface and Coatings Technology**. 120. 61-67, 1999.
- [39] Levi C G. *Emerging materials and processes for thermal barrier systems*. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 8(1). 77-91, 2004.
- [40] Kingery W. Bowden H. and Uhlmann D. *Wiley series on the Science and Technology of the Materials*. **Wiley-Interscience New York**. 1976
- [41] Osendi M, Moya J. *Fundamentos de la transformación Martensítica. Su importancia en el diseño de futuros Materiales Cerámicos*. **Bol. Soc. Esp. Ceram**. 21. 1, 1982.
- [42] Belmonte M. *Advanced ceramic materials for high temperature applications*. **Advanced Engineering Materials**. 8(8). 693-703, 2006.
- [43] Mccullough J T, Trueblood K. *The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)*. **Acta Crystallographica**. 12(7). 507-511, 1959.
- [44] Teufer G. *The crystal structure of tetragonal ZrO_2* . **Acta Crystallographica**. 15(11). 1187-1187, 1962.
- [45] Patil R, Subbarao E. *Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to $1400^\circ C$* . **Journal of Applied Crystallography**. 2(6). 281-288, 1969.
- [46] Subbarao E, Maiti H, Srivastava K. *Martensitic transformation in zirconia*. Documento De Trabajo N°. Indian Inst. Of Tech., Kanpur. 1974.
- [47] Moriya Y, Navrotsky A. *High-Temperature Calorimetry of Zirconia: Heat Capacity and Thermodynamics of the Monoclinic–Tetragonal Phase Transition*. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. 38(3). 211-223, 2006.
- [48] Cahn R, Haasen P. *Physical Metallurgy, Part II*. **Elsevier Science Publishers**. 3. 987-990, 1983.
- [49] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Thermal Barrier Coatings for gas-turbine engine applications*. **Science**. 296(5566). 280-284, 2002.
- [50] Zhu D. *Low Conductivity Thermal Barrier Coatings*. **In School of Materials Engineering Seminar**. 2005.
- [51] Costa G, Harder B J, Wiesner V L, Zhu D, Bansal N, Lee K N, Jacobson N S, Kapush D, Ushakov S V, Navrotsky A. *Thermodynamics of reaction between gas-turbine ceramic coatings and ingested CMAS corrodents*. **Journal of the American Ceramic Society**. 102(5). 2948-2964, 2019.
- [52] Zhang C, Fan Y, Zhao J, Chen H, Sun L, Yang G, Liu B. *Corrosion Resistance of Nonstoichiometric Gadolinium Zirconate Coatings Against $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Silicate*. **Journal of the European Ceramic Society**. 41(6). 3687-3695, 2021.

- [53] Yang J, Li D, Wang X, Yang X, Lu L. *Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange*. **Journal of Solid State Chemistry**. 165(1). 193-198, 2002.
- [54] Hsu J W, Tian Z R, Simmons N C, Matzke C M, Voigt J A, Liu J. *Directed spatial organization of zinc oxide nanorods*. **Nano Letters**. 5(1). 83-86, 2005.
- [55] Bruce D W, O'hare D, Walton R I. *Functional Oxides*. Ed. **John Wiley & Sons**, 2011.
- [56] Hillert M, Jansson B, Sundman B, Ågren J. *A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization*. **Metallurgical Transactions A**. 16(1). 261-266, 1985.
- [57] Sundman B. *Modification of the two-sublattice model for liquids*. **Calphad**. 15(2). 109-119, 1991.
- [58] Shin D, Shin H-G, Lee H. *Thermodynamic investigation of the (La_{1-x}Gd_x)₂Zr₂O₇ pyrochlore phase*. **Calphad**. 45. 27-32, 2014.
- [59] Subramanian M, Aravamudan G, Rao G S. *Oxide pyrochlores—a review*. **Progress in Solid State Chemistry**. 15(2). 55-143, 1983.
- [60] Rivera M. *Estudio de daño generado por cenizas volcánicas en recubrimientos de barreras térmicas de base itria-zirconia producidos mediante APS*. **Tesis Doctoral**. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. 2020.
- [61] Xiao Y, Yang L, Zhu W, Zhou Y, Pi Z, Wei Y. *Delamination mechanism of thermal barrier coatings induced by thermal cycling and growth stresses*. **Engineering Failure Analysis**. 121. 105202, 2021.
- [62] Drexler J M, Ortiz A L, Padture N P. *Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–Silicate (CMAS) glass*. **Acta Materialia**. 60(15). 5437-5447, 2012.
- [63] Li D, Jiang P, Gao R, Sun F, Jin X, Fan X. *Experimental and numerical investigation on the thermal and mechanical behaviours of thermal barrier coatings exposed to CMAS corrosion*. **Journal of Advanced Ceramics**. 10(3). 551-564, 2021.
- [64] Kueppers U, Cimorelli C, Hess K-U, Taddeucci J, Wadsworth F B, Dingwell D B. *The thermal stability of Eyjafjallajökull ash versus turbine ingestion test sands*. **Journal of Applied Volcanology**. 3(1). 1-11, 2014.
- [65] Song W, Lavallée Y, Hess K-U, Kueppers U, Cimorelli C, Dingwell D B. *Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions*. **Nature Communications**. 7(1). 1-10, 2016.
- [66] Poerschke D L, Barth T L, Levi C G. *Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts*. **Acta Materialia**. 120. 302-314, 2016.
- [67] Borom M P, Johnson C A, Peluso L A. *Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings*. **Surface and Coatings Technology**. 86. 116-126, 1996.
- [68] Krause A R, Garces H F, Senturk B S, Padture N P. *2ZrO₂·Y₂O₃ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part II, interactions with sand and fly ash*. **Journal of the American Ceramic Society**. 97(12). 3950-3957, 2014.
- [69] Drexler J M, Gledhill A D, Shinoda K, Vasiliev A L, Reddy K M, Sampath S, Padture N P. *Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage*. **Advanced Materials**. 23(21). 2419-2424, 2011.
- [70] Lieke K I, Kristensen T B, Korsholm U S, Sørensen J H, Kandler K, Weinbruch S, Ceburnis D, Ovadnevaite J, O'dowd C, Bilde M. *Characterization of volcanic ash*

- from the 2011 Grímsvötn eruption by means of single-particle analysis. **Atmospheric Environment**. 79. 411-420, 2013.
- [71] Naraparaju R, Chavez J J G, Niemeyer P, Hess K-U, Song W, Dingwell D B, Lokachari S, Ramana C, Schulz U. *Estimation of CMAS infiltration depth in EB-PVD TBCs: a new constraint model supported with experimental approach*. **Journal of the European Ceramic Society**. 39(9). 2936-2945, 2019.
 - [72] Zaleski E M. *Mechanisms and mitigation of CMAS attack on Thermal Barrier Coatings*. **Tesis Doctoral**., University Of California, Santa Barbara. 2013.
 - [73] Mechnich P, Braue W, Schulz U. *High-temperature corrosion of EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings with an artificial volcanic ash overlay*. **Journal of the American Ceramic Society**. 94(3). 925-931, 2011.
 - [74] Zhang C, Zhao J, Yang L, Zhou Y, Wang Q, Chen H, Yang G, Gao Y, Liu B. *Preparation and corrosion resistance of nonstoichiometric lanthanum zirconate coatings*. **Journal of the European Ceramic Society**. 40(8). 3122-3128, 2020.
 - [75] Zhang C, Fan Y, Zhao J, Yang G, Chen H, Zhang L, Gao Y, Liu B. *Corrosion resistance of non-stoichiometric gadolinium zirconate fabricated by laser-enhanced chemical vapor deposition*. **Journal of Advanced Ceramics**. 10(3). 520-528, 2021.
 - [76] Krämer S, Yang J, Levi C G. *Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts*. **Journal of the American Ceramic Society**. 91(2). 576-583, 2008.
 - [77] Schulz U, Braue W. *Degradation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) and volcanic ash deposits*. **Surface and Coatings Technology**. 235. 165-173, 2013.
 - [78] Murugan R, Weppner W. *Solid Electrolytes For Advanced Applications: Garnets And Competitors*. **Ed. Springer International Publishing**, 2019.
 - [79] Qu Z, Sparks T D, Pan W, Clarke D R. *Thermal conductivity of the gadolinium calcium silicate apatites: effect of different point defect types*. **Acta Materialia**. 59(10). 3841-3850, 2011.
 - [80] Callister W D, Rethwisch D G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. **Ed. John Wiley & Sons New York**, 2007.
 - [81] Askeland D R, Wright W J. *Ciencia e Ingeniería De Materiales*. **Ed. Cengage Learning**, 2017.
 - [82] McDonough W F, Sun S-S. *The composition of the earth*. **Chemical Geology**. 120(3-4). 223-253, 1995.
 - [83] Klein C, Hurlbut C S. *Manual de Mineralogía*. **Ed. Reverté**, 1997.
 - [84] Gass I G, Cabestany J. *Introducción a las Ciencias de la Tierra*. **Ed. Reverte**, 2022.
 - [85] Van Der Plas L. *The Identification of Detrital Feldspars*. **Ed. Elsevier Science**, 2011.
 - [86] Wang Z, Zhou G, Jiang D, Wang S. *Recent development of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ system transparent ceramics*. **Journal of Advanced Ceramics**. 7. 289-306, 2018.
 - [87] Keyvani A, Mahmoudinezhad P, Jahangiri A, Bahamirian M. *Synthesis and characterization of $((\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7; x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1)$ nanoparticles for advanced TBCs*. **Journal of the Australian Ceramic Society**. 56. 1543-1550, 2020.
 - [88] Sankar J, Kumar S. *Synthesis of Rare Earth Based Pyrochlore Structured ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) Materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs)-A Review*. **Current Applied Science and Technology**. 601-617, 2021.

- [89] Kalinkin A, Usoltsev A, Kalinkina E, Zvereva I, Chislov M, Nevedomskii V. *Effect of mechanical activation of coprecipitated precursor on synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$* . **Ceramics International**. 42(14). 15843-15848, 2016.
- [90] Wang Z, Wang Y, Huang L, Liu X, Han Y, Wang L. *$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{rGO}$ synthesized by one-step sol-gel method for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light*. **Chemical Engineering Journal**. 384. 123380, 2020.
- [91] Surendra B, Gagan R, Soundarya G. *Thermal barrier and photocatalytic properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nps synthesized by a neem extract assisted combustion method*. **Applied Surface Science Advances**. 1. 100017, 2020.
- [92] Hojo D, Ohara H, Aida T, Seong G, Aoki N, Takami S, Adschiri T. *Supercritical hydrothermal synthesis of highly crystalline lanthanum zirconate nanoparticles*. **The Journal of Supercritical Fluids**. 143. 134-138, 2019.
- [93] Sivakumar S, Praveen K, Shanmugavelayutham G. *Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate*. **Materials Chemistry and Physics**. 204. 67-71, 2018.
- [94] Brykała U, Diduszko R, Jach K, Jagielski J. *Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore*. **Ceramics International**. 41(2). 2015.
- [95] Zhu R, Zou J, Mao J, Zhang X, Deng C, Liu M, Chen W. *Fabrication and growing kinetics of highly dispersed gadolinium zirconate nanoparticles*. **Research and Application of Materials Science**. 1(1). 27-32, 2019.
- [96] Chen D, Xu R. *Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ti, Zr) powders*. **Materials Research Bulletin**. 33(3). 409-417, 1998.
- [97] Kalinkin A, Vinogradov V Y, Kalinkina E. *Solid-state synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation*. **Inorganic Materials**. 57. 178-185, 2021.
- [98] Sakharov K A, Simonenko E P, Simonenko N P, Vaganova M L, Lebedeva Y E, Chaynikova A S, Osin I V, Sorokin O Y, Grashchenkov D V, Sevastyanov V G. *Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process*. **Ceramics International**. 44(7). 7647-7655, 2018.
- [99] Li L, Zhao G, Lei L, Yan F, Deng B, Jia J, Yang L, Li C. *Preparation of epitaxial $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layer for coated conductors using sol-gel method*. **Materials Chemistry and Physics**. 250. 123147, 2020.
- [100] Gui D-Y, Cao Z-K, Han W, Qi J-Q, Lu T-C, Zou Y, Wang C-H. *Effects of cation ordering and microstructure on $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics processing by vacuum sintering*. **Ceramics International**. 44(6). 7006-7012, 2018.
- [101] Stuke A, Kassner H, Marqués J L, Vassen R, Stöver D, Carius R. *Suspension and air plasma-sprayed ceramic Thermal Barrier Coatings with high infrared reflectance*. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. 9(3). 561-574, 2012.
- [102] Siegel R, Spuckler C M. *Analysis of thermal radiation effects on temperatures in turbine engine Thermal Barrier Coatings*. **Materials Science and Engineering: A**. 245(2). 150-159, 1998.
- [103] Amparo L, Santos P. *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición-Ssynthesis methods of new transition metal materials*. **Revista Facultad de Ingeniería**. 32. 51-61, 2004.
- [104] Schmalzried H. *Solid State Reactions*. Volume 12. Germany. 1981.

- [105] Zhang B, Song W, Guo H. *Wetting, infiltration and interaction behavior of CMAS towards columnar YSZ coatings deposited by plasma spray physical vapor*. **Journal of the European Ceramic Society**. 38(10). 3564-3572, 2018.
- [106] Deng W, Fergus J W. *Effect of CMAS composition on hot corrosion behavior of gadolinium zirconate thermal barrier coating materials*. **Journal of the Electrochemical Society**. 164(9). C526, 2017.
- [107] Lozano-Mandujano D. *Fabricación de recubrimientos para barreras térmicas de materiales base $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ depositados mediante APS, y caracterización de sus propiedades mecánicas y estructurales*. **Tesis Doctoral**. Centro De Investigación Y De Estudios Avanzados Del Ipn. 2014.
- [108] Yanel G G C. *Estudio de la ruta de síntesis del zirconato de gadolinio ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) para aplicaciones en sistemas de barreras térmicas*. **Tesis Licenciatura**. Centro De Investigación y de Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional. 2015.
- [109] Yanel G G C. *Transformaciones de fases del sistema cerámico $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$* . **Tesis Maestría**. Centro De Investigación Y De Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional. 2019.
- [110] Shin D, Shin H-G, Lee H. *Thermodynamic investigation of the $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore phase*. **Calphad - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**. 45. 27-32, 2014.
- [111] Wang C. *Experimental and computational phase studies of the ZrO_2 -based systems for thermal barrier coatings*. **Tesis Doctoral**. Institute for Non-Metallic Inorganic Materials at the University of Stuttgart. 2006.
- [112] Kornienko O, Bykov O, Samelyuk A. *Structure of the isothermal section of the state diagram of the ZrO system*. **Physical Chemistry**. 2021.
- [113] Stopyra M, Saenko I, Ilatovskaia M, Savinykh G, Fabrichnaya O. *Phase relations in the ZrO_2 - La_2O_3 - Gd_2O_3 system: experimental studies and phase modeling*. **Journal of the American Ceramic Society**. 102(12). 7628-7644, 2019.
- [114] Guijosa-Garcia C Y, Rivera-Gil M A, Ramana C V, Naraparaju R, Schulz U, Muñoz-Saldaña J. *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 Journal of the Minerals Metals and Materials Society**. 74(7). 2791-2808, 2022.
- [115] Kalinkin A, Usoltsev A, Kalinkina E, Nevedomskii V, Zalkind O. *Solid-phase synthesis of nanocrystalline lanthanum zirconate using mechanical activation*. **Russian Journal of General Chemistry**. 87. 2258-2264, 2017.
- [116] Fuertes M, López J P. *Mechanochemical synthesis and thermal evolution of La^{3+} - ZrO_2 cubic solid solutions*. **Ceramics International**. 30(8). 2137-2142, 2004.
- [117] Wan C, Pan W, Xu Q, Qin Y, Wang J, Qu Z, Fang M. *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*. **Physical Review B**. 74(14). 144109, 2006.
- [118] Jacob K T, Raj S, Rannesh L. *Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?* **International Journal of Materials Research**. 98(9). 776-779, 2007.
- [119] Wang C, Guo L, Zhang Y, Zhao X, Ye F. *Enhanced thermal expansion and fracture toughness of Sc_2O_3 -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics*. **Ceramics International**. 41(9). 10730-10735, 2015.
- [120] Rodriguez-Reyna E, Fuentes A, Maczka M, Hanuza J, Boulahya K, Amador U. *Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type*

- lanthanum silicates prepared by mechanical milling. **Journal of Solid State Chemistry**. 179(2). 522-531, 2006.
- [121] Salavati-Niasari M, Hosseinzadeh G, Davar F. *Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method*. **Journal of Alloys and Compounds**. 509(10). 4098-4103, 2011.
- [122] Lei M, Weimin M, Xudong S, Jianan L, Lianyong J, Han S. *Structure properties and sintering densification of $Gd_2Zr_2O_7$ nanoparticles prepared via different acid combustion methods*. **Journal of Rare Earths**. 33(2). 195-201, 2015.
- [123] Guo H, Yang X, Xiao T, Zhang W, Lou L, Mugnier J. *Structure and optical properties of sol-gel derived Gd_2O_3 waveguide films*. **Applied Surface Science**. 230(1-4). 215-221, 2004.
- [124] Lemougna P N, Melo U C, Delplancke M-P, Rahier H. *Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash*. **Construction and Building Materials**. 48. 278-286, 2013.
- [125] Hernández M A, Portillo R, Salgado M A, Hernández G I, Zagoya J, De Los Ángeles Velasco M, Rivera A, Romero O. *Textural and morphological analysis of the Popocatepetl volcano ashes*. **Mex J Mat Sci Eng**. 7. 1-8, 2020.
- [126] Perrudin F, Rio C, Vidal-Sétif M, Petitjean C, Panteix P-J, Vilasi M. *Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ and $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$ silicate phases*. **Journal of the European Ceramic Society**. 37(7). 2657-2665, 2017.
- [127] Djobo J N Y, Elimbi A, Tchakouté H K, Kumar S. *Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics*, **Physical and Mechanical Properties**. Rsc Advances. 6(45). 39106-39117, 2016.
- [128] Nurfiani D, De Maisonneuve C B. *Furthering the investigation of eruption styles through quantitative shape analyses of volcanic ash particles*. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**. 354. 102-114, 2018.
- [129] Obenholzner J, Schroettner H, Golob P, Delgado H. *Particles from the plume of Popocatepetl volcano, Mexico—the FESEM/EDS approach*. **Geological Society, London, Special Publications**. 213(1). 123-148, 2003.
- [130] Darolia R. *Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects*. **International Materials Reviews**. 58(6). 315-348, 2013.
- [131] Alraddadi S, Assaedi H. *Characterization and potential applications of different powder volcanic ash*. **Journal of King Saud University-Science**. 32(7). 2969-2975, 2020.
- [132] Song W, Lavallée Y, Hess K, Cimarelli C., and Dingwell, D. *Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions*. **Journal of Nature Communications**. 7. 2016.
- [133] Kumar S, Kumar R. *Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer*. **Ceramics International**. 37(2). 533-541, 2011.
- [134] Kalinkin A, Kumar S, Gurevich B, Alex T, Kalinkina E, Tyukavkina V, Kalinnikov V, Kumar R. *Geopolymerization behavior of cu-ni slag mechanically activated in air and in CO_2 atmosphere*. **International Journal of Mineral Processing**. 112. 101-106, 2012.

- [135] Alex T, Kalinkin A, Nath S, Gurevich B, Kalinkina E, Tyukavkina V, Kumar S. *Utilization of zinc slag through geopolymerization: influence of milling atmosphere. International Journal of Mineral Processing.* 123. 102-107, 2013.
- [136] Felsche J. *Rare earth silicates with the apatite structure. Journal of Solid State Chemistry.* 5(2). 266-275, 1972.
- [137] Li L, Strachan D, Li H, Davis L, Qian M. *Crystallization of gadolinium-and lanthanum-containing phases from sodium alumino-borosilicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids.* 272(1). 46-56, 2000.
- [138] Praveen K, Shanmugavelayutham G, Rao D S, Sivakumar G. *Development of lanthanum cerate based thermal barrier coatings with enhanced resistance to ingestion by volcanic ash particles. Corrosion Science.* 195. 109948, 2022.
- [139] Costa G, Harder B J, Bansal N P, Kowalski B A, Stokes J L. *Thermochemistry of calcium rare-earth silicate oxyapatites. Journal of the American Ceramic Society.* 103(2). 1446-1453, 2020.
- [140] Zhao H, Levi C, Wadley H. *Molten silicate interactions with thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology.* 251. 74-86, 2014.
- [141] Guijosa-Garcia C Y, Rivera-Gil M A, Ramana C, Naraparaju R, Schulz U, Muñoz-Saldaña J. *Reaction products from high temperature treatments of $(La_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$ system and volcanic ash powder mixtures. JOM.* 74(7). 2791-2808, 2022.
- [142] Abdul-Jabbar N, Fernandez A, Jackson R, Park D, Summers W, Levi G. *Interactions between zirconia–yttria–tantalum thermal barrier oxides and silicate melts. Acta Materialia.* 185. 171-180, 2020.
- [143] Kempster C, Megaw H, Radoslovich E. *The structure of anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$. I. Structure analysis. Acta Crystallographica.* 15(10). 1005-1017, 1962.
- [144] Tu T-Z, Liu J-X, Zhou L, Liang Y, Zhang G-J. *Graceful behavior during CMAS corrosion of a high-entropy rare-earth zirconate for thermal barrier coating material. Journal of the European Ceramic Society.* 42(2). 649-657, 2022.
- [145] Schmitt M, Stokes J, Rai A, Schwartz A, Wolfe D. *Durable aluminate toughened zirconate composite thermal barrier coating (TBC) materials for high temperature operation. Journal of the American Ceramic Society.* 102(8). 4781-4793, 2019.
- [146] Bedoya-Trujillo I, Pérez S, Guijosa-García C, Rivera-Gil M, Naraparaju R, Zárate-Medina J, Muñoz-Saldaña J. *Evaluation of the reactivity of dense lanthanum-gadolinium zirconate ceramics with colima volcanic ashes. Surface and Coatings Technology.* 470. 129825, 2023.
- [147] Chen Z, Lin C, Zheng W, Song X, Jiang C, Niu Y, Zeng Y. *Mechanism of enhanced corrosion resistance against molten cmas for pyrosilicates by high-entropy design. Journal of the American Ceramic Society.* 2023.