

**NANOCRISTALES VITROCERÁMICOS FOTOLUMINISCENTES BASADOS
EN ZIRCONIA ESTABILIZADA CON SÍLICA, PROCESO PARA SU
PRODUCCIÓN Y PRODUCTO BASADO EN DICHOS NANOCRISTALES
PARA RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA**

CAMPO TÉCNICO

[001] La presente tecnología se encuentra enmarcada en las tecnologías de materiales inteligentes para aislamiento térmico de superficies metálicas.

ESTADO DE LA TECNICA

[002] La nanotecnología ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de nuevos materiales con características que son propias del material a esa escala. En aplicaciones a altas temperaturas, en la fabricación de sensores ambientales, entre otros, los materiales a escala nanométrica revolucionan cada vez más las capacidades de detección y control en ciertos procesos que pueden ser vitales para el funcionamiento de los equipos, el control de los procesos e incluso la vida de las personas.

[003] Los materiales vitrocerámicos son de gran interés ya que pueden ser aplicados en diversos campos, uno de ellos es el control de las variables operacionales en sistemas térmicos, por ejemplo, el control de la temperatura superficial de materiales que están sometidos a altas temperaturas, de donde dependa su eficiencia energética y el control en tiempo real del desempeño energético de un sistema termomecánico, entre otras aplicaciones.

[004] Desde el ámbito de las patentes se conocen tecnologías para la formación de recubrimientos, es el caso de la patente US7927722, la cual hace referencia a un proceso para la formación de un recubrimiento sobre un sustrato en aplicaciones mecánicas, en donde el proceso comprende proporcionar una primera composición de zirconia que está estabilizada mediante un óxido de tierras raras en forma de polvo para generar un revestimiento y corresponde a una composición que contiene al menos un óxido de tierras raras, como óxido de gadolinio (gadolinia), óxido de itrio (itria) y óxido de circonio (zirconia) y está presente en una concentración mínima de 5,0% en peso total. Cuando se usa en el primer polvo, la zirconia representa el equilibrio de la composición del polvo. El primer polvo se mezcla mecánicamente con un segundo polvo, el cual puede seleccionarse del grupo que consiste en

zirconia estabilizada con itria, zirconia estabilizada con cerio, alúmina, cromo-alúmina, zirconia estabilizada con tierras raras y mezclas de las mismas. El (los) óxido (s) de tierras raras, cuando se usan, pueden estar presentes en una cantidad del 10 al 80% en peso.

[005] De otra parte, la patente US7404877 se refiere a una capa de barrera térmica compuesta de zirconio o una aleación de zirconio, especialmente una capa compuesta de zirconia o una aleación de zirconia con sílice que tenga propiedades térmicas y de barrera mejoradas, en donde dicha capa de zirconia podría depositarse con una fracción de su zirconia en un estado metálico. Tal fracción, particularmente si fuera muy baja y en la interfaz de silicio, actuaría para realizar la nucleación de granos cristalinos de silicio durante la fase de recristalización de fusión con láser. La invención también enseña un método para la obtención de una capa, en donde se forma mediante la mezcla de polvo de circonio entre 8 y 12% con polvo de itria con prensado isostático del polvo mezclado e incluye además mezclar circonio metálico con 8 a 12% de polvo de itrio metálico; y realizar el prensado isostático en caliente del polvo mezclado.

[006] También se conoce el documento US7364807 el cual muestra un artículo que comprende un sustrato compuesto por un material que contiene silicio; un revestimiento de barrera ambiental (EBC) que recubre el sustrato; y un revestimiento de barrera térmica (TBC) sobre el revestimiento de barrera ambiental, comprendiendo dicho revestimiento de barrera térmica un compuesto que consiste esencialmente en una fase romboédrica en donde el compuesto tiene la fórmula $A_4B_3O_{12}$, donde A comprende al menos un elemento de tierras raras; y B se selecciona del grupo que consiste en Zr, Hf y mezclas de los mismos, y el revestimiento de barrera térmica (TBC) comprende una parte constituyente principal y una parte estabilizadora, dicha parte estabilizadora de dicho TBC comprende un óxido de dicho elemento de tierra rara A y en donde el elemento estabilizador de tierras raras de A se selecciona del grupo que comprende al menos uno de: Yb, Ho, Er, Tm, Lu y mezclas de los mismos.

[007] Por su parte, el documento US2010/086790 enseña un sistema de capas que incluye un sustrato sobre el que se coloca una primera capa. La primera capa incluye un material termográfico que es una fase de pirocloro dopada con al menos un material de tierras raras. El material de tierras raras se selecciona del grupo europio, terbio, erbio, disprosio, samario, holmio, praseodimio, iterbio, neodimio y tulio. También se proporciona un método de un sistema de capas, en donde el

sistema comprende una capa de unión de metal que está dispuesta entre el sustrato y la primera capa. La capa de unión de metal ventajosamente consiste en una aleación MCrAlX, donde M significa un metal, en particular para hierro (Fe), níquel (Ni) o cobalto (Co), y X representa al menos un elemento de tierras raras, itrio (Y) o silicio (Si). La aleación MCrAlX consiste ventajosamente de 24-26% en peso de cobalto, de 16 a 18% en peso de cromo, de 9.5 a 11% en peso de aluminio, de 0.3 a 0.5% en peso de itrio y de 0,5 a 2,0% en peso de renio, siendo el resto níquel.

[008] La invención WO2014/093391 describe composiciones cerámicas que tienen una dispersión de nanopartículas y métodos para fabricar las mismas. En un ejemplo, un método para formar una composición que tiene una dispersión de nanopartículas, en la misma incluye formar una mezcla de nanopartículas semiconductoras y moléculas precursoras cerámicas. Se forma una matriz cerámica a partir de las moléculas precursoras de cerámica y en donde dicha matriz incluye una dispersión de las nanopartículas semiconductoras en su interior. En otro ejemplo, una composición incluye un medio que comprende moléculas precursoras cerámicas, en donde el medio es un líquido o gel a 25°C, en el cual una pluralidad de nanopartículas semiconductoras está suspendida.

[009] Finalmente, el documento WO2008/118422 plantea formas nanocristalinas de óxidos metálicos, que incluyen óxido metálico binario, óxidos metálicos de tipo perovskita y óxidos metálicos complejos, incluidos óxidos metálicos dopados. También se proporcionan métodos de preparación de los nanocristales. Los nanocristales, incluidos los nanocristales de óxido de metal sin recubrir, se pueden dispersar en un líquido para proporcionar dispersiones que son estables y no precipitan durante un período de tiempo que varía de horas a meses. Asimismo, se proporcionan métodos de preparación de las dispersiones y métodos de uso de las dispersiones para formar películas que pueden incluir una matriz orgánica, inorgánica o mixta. Las películas pueden estar sustancialmente libres de todos los materiales orgánicos. Las películas se pueden usar como recubrimientos o se pueden usar como capas dieléctricas en una variedad de aplicaciones electrónicas, por ejemplo, como material dieléctrico para un ultracondensador que puede incluir un material mesoporoso.

[010] Del estado de la técnica, se puede evidenciar que existe una necesidad de proporcionar una mezcla de vidrio y cerámica en un mismo material o polvo en forma de nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con óxido de silicio para complementar aplicaciones como es el caso de los

recubrimientos de barrera térmica. En este sentido, la presente invención hace un aporte significativo al estado del arte gracias a que reporta nanocristales como producto en polvo y su proceso de obtención para diversas aplicaciones tecnológicas ya que pueden ser comercializados, por ejemplo, para depositar sobre materiales metálicos mediante técnicas de implantación de polvos cerámicos, por ejemplo, plasma o termal spray. También pueden ser aplicados como aditivos en materiales micro o milimétricos para conferir propiedades fotónicas únicas.

[011] Como se mencionó anteriormente, la presente invención puede aplicarse en diversos campos, especialmente a campos dirigidos al control de las variables operacionales en sistemas térmicos, por ejemplo, el control de la temperatura superficial y el desempeño de materiales que están sometidos a altas temperaturas, de donde dependa su eficiencia energética. Además, la presente invención también está dirigida a la aplicación de este material o polvo (nanocristales) para el control en tiempo real del desempeño energético de un sistema termomecánico, gracias a que a través de las propiedades ópticas del material se puede determinar si está sufriendo algún tipo de cambio interno de su estructura debido a razones de fatiga térmica o mecánica en un recubrimiento de barrera térmica.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[012] La figura 1 muestra un diagrama del proceso de acuerdo con la presente invención en donde se nombra un ejemplo de cantidades de reactivos y tiempos de mezcla para la composición 90-10 (ZrO_2 - SiO_2).

[013] La figura 2 enseña el esquema térmico realizado a las muestras vitrocerámicas de acuerdo con el proceso de la presente invención.

[014] La figura 3 muestra un espectro DRX del producto $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sin y con el dopaje con erbio (Er) obtenido de acuerdo con la presente invención.

[015] La figura 4 muestra un espectro DRX de una muestra de solo ZrO_2 .

[016] La figura 5 muestra los resultados de TGA y DSC de las muestras (a) $\text{ZrO}_2\text{-Er}$, (b) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y (c) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}$.

[017] La figura 6 muestra un espectro de fotoluminiscencia de los nanocristales vitrocerámicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ de la presente invención.

[018] La figura 6A muestra un Espectro de fotoluminiscencia de una muestra de $\text{ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$.

[019] La figura 7 muestra un espectro de fotoluminiscencia VIS de una muestra de los nanocristales vitrocerámicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ de la presente invención.

[020] La figura 8 muestra una posible aplicación de recubrimiento de barrera térmica con el producto de la presente invención que autoindica delaminación, mediante la aplicación de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ como top-coat (recubrimiento superior) y una intercapa de nanocristales de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ de acuerdo con la invención.

[021] La figura 9 muestra un espectro de reflectancia de una muestra de nanocristales vitrocerámicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ de la presente invención.

[022] La figura 10 muestra los patrones de tiempo de vida de una muestra de nanocristales vitrocerámicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}^{3+}$ de la presente invención.

[023] La figura 11 muestra imágenes de TEM de tres muestras, una de ellas (Figura 1-a) sólo ZrO_2 dopada con Er, luego se presenta $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figura 1-b) sin el material de dopaje, finalmente imágenes de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas con Er (Figura 11-c).

[024] La figura 12 muestra un análisis de las imágenes de los nanocristales que indican que el tamaño cristalino para los nanocristales de acuerdo con la presente invención se encuentran aproximadamente de 10 nm.

RESUMEN DE LA INVENCION

[025] La presente invención hace referencia a nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con silica, proceso para su producción y producto basado en dichos nanocristales para recubrimientos de barrera térmica. También, hace referencia al proceso de obtención de dichos nanocristales y al producto con propiedades fotoluminiscentes y estable estructuralmente para condiciones a altas temperaturas para recubrimientos térmicos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[026] En un primer aspecto, la presente invención hace referencia a un producto en forma de nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con óxido de silicio, en donde el material consiste en una relación del 90% de ZrO_2 y 10% de SiO_2 obtenidos a partir de una técnica conocida como método sol-gel dopado con un elemento de tierras raras tal como el Erblio (Er).

[027] En un segundo aspecto, la presente invención hace referencia al proceso de producción de dichos nanocristales, en donde el proceso comprende las etapas de:

- a) Preparación del precursor de SiO_2 (TEOS). Ver Figura 1;
- b) Preparación del ZrO_2 . Ver Figura 1;
- c) Mezcla de los productos obtenidos en la etapa a) y b) para formar SiO_2-ZrO_2 . Ver Figura 1
- d) Agregar al paso c) una mezcla de Erblio en una proporción del 1% en donde el erblio se encuentra en solución de HNO_3 ; Ver Figura 1.
- e) Agitar la mezcla obtenida en el paso d) por un intervalo de 10 a 20 horas, preferentemente 16 horas; y
- f) Depositar la mezcla en un recipiente tipo crisol de platino para tratamiento térmico;
- g) Tratar térmicamente la mezcla en el recipiente tipo crisol en un horno o mufla con un perfil de calentamiento en donde en t_0 la temperatura (T°) se aumenta desde temperatura ambiente (18 a $25^\circ C$) hasta $900^\circ C$ a una tasa de 18 a $20^\circ C/min$, preferiblemente a $19.2^\circ C/min$ en un lapso de 0.5 a 0.8 horas, preferiblemente en un lapso de 0.77 horas, una vez alcanzada la temperatura de $900^\circ C$ se mantiene dicha temperatura en un lapso de 1 a 2.5 horas, preferiblemente a un lapso de 2.22 horas, luego del cual se realiza un descenso en la temperatura desde $900^\circ C$ a $575^\circ C$ a una tasa de 4 a $5^\circ C/min$, preferiblemente a una tasa de $4.9^\circ C/min$ en un lapso de 0.9 a 1.5 horas, preferiblemente en un lapso de 1.1 horas. La temperatura de $575^\circ C$ se mantiene entonces por un lapso de 0.5 a 1.0 horas, preferiblemente 0.9 horas, transcurrido este tiempo, se hace un nuevo descenso de temperatura hasta $500^\circ C$ a una tasa igual a 4 a $5^\circ C$ en un lapso de 0.1 a 0.5 horas, preferiblemente de 0.3 horas. La temperatura a $500^\circ C$ se mantiene durante un lapso de 2 a 4 horas, preferiblemente de 3 horas, más de preferencia de 3.6 horas, luego del cual se eleva la temperatura hasta $550^\circ C$ a una tasa de 3 a $4^\circ C/min$ durante un tiempo de 0.2 a 0.4 horas, de preferencia 0.3 horas y se mantiene dicha temperatura por un periodo de 1 a 3 horas,

preferiblemente 1.72 horas. Este tratamiento térmico se puede realizar en un total de 10 a 12 horas, preferiblemente en un tiempo de 11 horas. Este tratamiento se presenta en la Figura 2.

[028] En la etapa a), la preparación del precursor de SiO_2 (TEOS), se realiza la mezcla de TEOS con un alcohol primario, tal como por ejemplo, alcoholes de C_1 a C_4 , tal como metanol (MeOH), etanol (EtOH), propanol, etc, en el rango entre 0.1:15.5 (TEOS: alcohol) con agitación constante durante 1 hora, luego se agrega agua destilada con una mezcla entre el rango de TEOS: Agua 0.1:2.8 durante dos horas. Luego se agrega un ácido inorgánico tal como ácido nítrico (HNO_3) o ácido clorhídrico (HCl) y agua en una proporción de mezcla TEOS:ácido:agua de 0.1:0.0005:2.8 con agitación constante durante 1 hora. Esta etapa se realiza a temperatura ambiente ($18\text{-}25^\circ\text{C}$) y presión atmosférica.

[029] La etapa b) consiste en la preparación de ZrO_2 , se toma una solución de zirconio (Zr^{+4}) y se agrega alcohol, por ejemplo EtOH y ácido, por ejemplo ácido nítrico (HNO_3) ó ácido clorhídrico (HCl) en una proporción de solución de zirconio: alcohol:ácido de 0.9:24.5:1.8 y se agita a temperatura ambiente ($18\text{-}25^\circ\text{C}$) y presión atmosférica por un periodo de 1 hora. La fuente de zirconio para el proceso de la presente invención puede ser propóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ y cloruro de zirconio ZrOCl_2 .

[030] En la etapa c) se agrega a la solución de ZrO_2 preparada en la etapa b), la solución de TEOS obtenida en la etapa a) gota a gota y se agrega además agua manteniendo una agitación constante durante 3 horas a condiciones normales de temperatura y presión.

[031] La invención también comprende los nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con silica obtenido por el proceso de acuerdo con la presente invención, en donde los nanocristales son un producto aplicable a recubrimientos de barrera térmica y se caracterizan por las bandas 2θ en 30.1, 34.6, 35.1, 42.9, 50.1, 50.5, 59.3, 60.0, 73.0, 74.3, 82.2 y 84.9. Los nanocristales tienen tamaños entre 7.5 y 12.5 nanómetros.

[032] En un tercer aspecto, la invención hace referencia al producto con propiedades fotoluminiscentes y estable estructuralmente para condiciones a altas temperaturas, en donde el material consiste en nanocristales que comprenden óxido de zirconio (ZrO_2) mezclado con óxido de silicio (SiO_2) y dopado con un ión de erbio

(Er), en donde los nanocristales son vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con silica obtenidos por el proceso de acuerdo con la presente invención, en donde los cristales se caracterizan por las bandas 2θ en 30.1, 34.6, 35.1, 42.9, 50.1, 50.5, 59.3, 60.0, 73.0, 74.3, 82,2 y 84.9. Los nanocristales tienen tamaños entre 7.5 y 12.5 nanómetros. Los insumos o reactivos para su producción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos empleados para la preparación de materiales.

Componente	Distribuidor
TEOS	Merck
H ₂ O	Amresco
HNO ₃	Burdick y Jackson
ZrOCl ₂	Merck
Er ₂ O ₃	Sigma-Aldrich

[033] Las composiciones empleadas en el ejemplo de trabajo mostrado en la figura 1 para la preparación de la mezcla concentración 90-10 se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Cantidades de reactivos para la mezcla 90-10

ZrO ₂ -SiO ₂ (90-10)					
TEOS				Factor=65,3	
	Razón molar	Moles	MI		
Si	-	0,1	22,16	0,339	ml
EtOH/Si	15,5	1,55	90,47	1,385	ml
H ₂ O/Si	2,8	0,28	5,05	0,077	ml
H ₂ O inicial (97%)		-	4,90	0,075	ml
H ₂ O final (3%)		-	0,15164	0,00232	ml
HNO ₃ /Si	0,0005	0,00005	0,00209	0,00003	ml
Propóxido de Zirconio					
Zr		0,9	293,64	4,50	ml
EtOH/Zr	27,5	24,75	1444,61	22,12	ml
HNO ₃ /Zr	2	1,8	75,12	1,15	ml
Mezcla					
H ₂ O/Zr	5,2	4,68	84,49	1,29	ml

[034] La relación molar para la mezcla de los reactivos se presenta en la Tabla 3:

Tabla 3.

Relación molar para la mezcla de los reactivos.

Muestra (TEOS:ZrClO ₂)	Relación molar
EtOH:TEOS:H ₂ O:HNO ₃	(15.5: 0.1 : 2.8 : 0.0005)
ZrClO ₂ :EtOH	(0.9 : 24.75)
Er ₂ O ₃	1%

[035] El material obtenido fue caracterizado desde el punto de vista estructural usando Difracción de Rayos X (DRX), teniendo como resultado que la vitrocerámica SiO₂-ZrO₂-Er presenta una estructura casi totalmente tetragonal, tal como se muestra en la Figura 3. En esta figura se incluye el resultado de la vitrocerámica sin el dopaje con el Er para comparación. Los espectros DRX son similares, lo que indica que la inclusión de la SiO₂ en las proporciones de la presente invención, generan una estabilización de la fase tetragonal a temperatura ambiente. En la Figura 4 se presenta el material sin el SiO₂, es decir solamente ZrO₂ dopado con Er, y se muestra una estructura completamente monoclinica, lo que permite confirmar el efecto de estabilización que genera el SiO₂ en la estructura del ZrO₂. Esta estabilización de la fase tetragonal es lo que se busca en innumerables investigaciones de materiales para aplicaciones en recubrimientos de barrera térmica (TBC), con el fin de que, al cambiar la temperatura, no se genere un cambio volumétrico de la ZrO₂.

[036] La información de DRX es confirmada con la prueba de Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (DSC y TGA) realizada a las muestras. En la Figura 5 se presentan los resultados DSC y TGA en donde se puede ver que la muestra de ZrO₂-Er, Figura 5-a, presenta el típico cambio de fase tetragonal ↔ monoclinico a 1181 °C. Con la inclusión del SiO₂, no es visible un cambio de fase, especialmente en la muestra dopada con Er (Figura 5-b), lo que quiere decir que el material no presenta la trasformación tetragonal ↔ monoclinico, manteniendo esta fase tetragonal a temperatura ambiente

[037] Si bien hasta el momento se ha presentado los resultados que comprueban la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO₂ con la inclusión de la SiO₂ y el erbio, a continuación, se presenta el efecto que genera esta inclusión en las propiedades ópticas del material. Estas propiedades sólo son visibles en aquellas muestras en

donde se incorporó el erbio. En las Figuras 6 y 6A se presentan la fotoluminiscencia de las muestras dopadas con erbio, ZrO_2 y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ respectivamente, en un rango de longitud de onda entre 1400 y 1700 nm. Esta fotoluminiscencia se obtuvo usando como fuente de excitación un láser de 488 nm.

[038] Otra de las características del producto obtenido mediante el proceso de acuerdo con la presente invención se observa en la figura 6 que muestra los resultados más importantes para nuevas aplicaciones de este material desarrollado, pues permite que las muestras puedan tener una emisión en el infrarrojo cercano, con una fotoluminiscencia en el infrarrojo a 1533 nm, pudiendo atravesar la emisión por la barrera térmica y detectarse desde el exterior con equipos de espectroscopia. Cuando se menciona que la emisión pueda atravesar la barrera térmica, se hace debido a que sólo es posible la absorción en el rango ultravioleta y parte del visible, por parte de los materiales basados en zirconia, especialmente, el más comercial conocido como Zirconia estabilizada con Itria ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) (figura 6a). Este ha sido uno de los problemas con el que más se trabaja en el desarrollo de materiales para aplicación en termografía fotoluminiscente de barreras térmicas, o de incorporación de intercapas en la barrera que permitan diagnosticar el desempeño energético o de desprendimiento de alguna parte de la capa protectora cerámica. Al depositarse este material desarrollado en forma de intercapa interna, se tiene la posibilidad de que la barrera sea irradiada con láser de emisión en el visible desde el exterior, y que luego la fluorescencia generada en el material por efecto de esta interacción de radiación – material, sea detectada desde el exterior con un espectrofotómetro en el infrarrojo cercano.

[039] En la figura 7 se observa la propiedad de luminiscencia de los nanocristales de acuerdo con la presente invención en otras longitudes de onda en el rango visible.

[040] En la figura 8 que muestra una forma esquemática de una posible aplicación del producto de nanocristales de acuerdo con la presente invención, representa una configuración que incluye un *top-coat* (recubrimiento superior) que funciona a altas temperaturas y los nanocristales fotoluminiscentes de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Er}$ de acuerdo con la invención, depositados entre el *bond-coat* (recubrimiento unido) y el *top-coat* (recubrimiento superior). Esto convertiría la aplicación en un sistema que autoindique la delaminación del *top-coat*, evitando que el substrato quede expuesto a altas temperaturas y genere un daño del sistema. La emisión que se recibe de las zonas delaminadas es más intensa que en las zonas no delaminadas, lo que hace

que el sistema se pueda monitorear desde el exterior. Por tanto, la presente invención incluye la aplicación de los nanocristales en una TBC que emplee materiales de cual tipo, en especial ZrO_2 estabilizado con cualquier óxido cerámico (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ThO_2 , etc.). En cuanto al material de *bond-coat* puede ser usado NiCrAlY , Al_2O_3 o cualquier otro material cerámico.

[041] En este sentido, a fin de confirmar que el $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (no dopado) pueda ser útil para la aplicación presentada en la Figura 6, se realizó una prueba de reflexión de luz usando un Espectrómetro OCEAN OPTICS Modelo Flame-S-XR1-ES, el cual se muestra en figura 9. En este resultado de la figura 9 confirma que el material tiende a tener una absorción de la luz en las longitudes de onda que se requiere, esto quiere decir que se puede llegar hasta la capa dopada y que se pueda adquirir información de su estabilidad energética. Por tanto, se observa que ventajosamente con los nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes de acuerdo con la presente invención, muestra que la excitación se puede realizar no sólo con radiación visible en 588 nm, sino también a otras longitudes de onda. Adicionalmente en la figura 10 se muestra el cálculo del tiempo de vida de la emisión del Er ($^4\text{I}_{13/2}$) correspondiente a 3400 μs , valor que se debe tener en cuenta en las pruebas. Además, no se evidenció transiciones de fase entre temperaturas entre 0°C y 1.400°C , lo que significa que los nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes de acuerdo con la presente invención, presentan estabilización de su fase tetragonal a temperatura ambiente.

[042] En cuanto a la apariencia de los nanocristales, éstos tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm como se muestra en la figura 11. En ésta figura, se presentan las imágenes de TEM de tres muestras, una de ellas (Figura 1-a) sólo ZrO_2 dopada con Er, luego se presenta $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figura 1-b) sin el material de dopaje y finalmente imágenes de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas con Er (Figura 11-c).

[043] Finalmente, a partir de los resultados de Difracción de Rayos X se calculó el tamaño de los cristallitos. Estos resultados se presentan en la Figura 12, los cuales están acordes con los resultados TEM obtenidos (Figura 11).

VENTAJAS Y BENEFICIOS DE LA PRESENTE INVENCION

[044] La ventaja del proceso y los nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes basados en zirconia estabilizada con silica y dopados con erbio se presenta en las propiedades ópticas de este nuevo material nanoestructurado complementadas con

un buen comportamiento térmico, propio de una Zirconia estabilizada a temperatura ambiente. Las propiedades ópticas potencializan el material para que se convierta, además de una barrera térmica, en un sensor que puede ser sensible a variables térmicas y características morfológicas del recubrimiento.

[045] La presente invención puede ser útil para el diagnóstico de variables operacionales en sistemas térmicos cerrados, donde no sea posible el uso de técnicas convencionales de monitoreo. Por ejemplo, la aplicación en calderas o interiores de sistemas térmicos comerciales en donde sólo se puede llegar con sonda. Otra ventaja es que el material en forma de nanocristales vitrocerámicos fotoluminiscentes de acuerdo con la presente invención, puede estar depositado internamente en el sistema térmico y de alguna manera permitir diagnosticar variables operaciones, como la temperatura superficial, sin el uso de cables eléctricos, sólo ingresando una fibra óptica, la cual implica unos cuantos milímetros en el diseño del equipo.