

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Ingeniería de cerámicos refractarios porosos potencialmente útil  
para una producción limpia de Mo-99 <sup>(\*)</sup>**

**por Ing. Lucas Dos Santos**

Directores

Dr. Vittorio Luca  
Ing. Jorge Vaccaro

<sup>(\*)</sup> Tesis para optar el título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2016

# TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	2
Agradecimientos .....	5
RESUMEN .....	6
ABSTRACT.....	7
CAPITULO 1 Introducción .....	8
1.1 General .....	8
1.2 Procesos de Producción del Mo-99.....	11
1.3 Transmutación (una posibilidad para reducir los residuos nucleares) .....	16
1.4 Combustible de matriz inerte (IMF).....	18
1.5 Criterios de selección para blancos de transmutación.....	18
1.6 Carburo de zirconio, propiedades para aplicaciones de combustible nuclear.....	20
1.7 Fabricación del carburo de zirconio .....	22
1.7.1 Fabricación en fase sólida.....	22
1.7.2 Fabricación basada en solución .....	23
1.7.3 Fabricación en fase de vapor .....	23
1.7.4 Fabricación por infiltración .....	24
1.8 Mecanismo de la reacción de reducción y nitruración carbotérmica .....	25
1.9 Objetivos de la Tesis .....	27
CAPITULO 2. Materiales, métodos, instalación experimental y técnicas instrumentales .....	28
2.1 Reactivos .....	28
2.2 Síntesis de los materiales.....	28
2.2 Equipos empleados durante la preparación de las muestras activas o inactivas .....	30
2.2.1 Sistema de formación de esferas de PAN .....	30
2.2.2 Horno de estabilización.....	32
2.2.3 Horno tubular de reducción carbotérmica.....	32
2.3 Técnicas de caracterización analítica .....	32
2.3.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF).....	32
2.3.2 Espectrómetro de emisión óptico por plasma inductivo (ICP-OES) .....	32
2.4 Técnicas de caracterización microestructural .....	33
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
2.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	33

2.4.3	Difracción de rayos X (XRD).....	33
2.4.4	Análisis termogravimétrico - Análisis térmico diferencial.....	34
2.4.5	Espectroscopía Raman.....	35
2.4.6	Adsorción de N <sub>2</sub> .....	35
	Abreviaturas utilizadas en este trabajo.....	35
CAPITULO 3. Fabricación de matrices inertes por infiltración.....		36
3.1	General.....	36
3.2	Formación de microsferas de PAN.....	37
3.2.1	Generalidades del PAN.....	37
3.2.2	Preparación de la solución alimento.....	38
3.2.3	Formación de las esferas de PAN.....	38
3.3	Procesamiento por infiltración.....	38
3.3.1	Selección del infiltrante.....	38
3.3.2	Preparación de las soluciones infiltrantes.....	39
3.3.3	Procedimiento de infiltración.....	40
3.4	Tratamiento térmico de estabilización.....	41
3.5	Reacción de reducción carbotérmica.....	41
3.6	Propiedades estructurales.....	43
3.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
3.8	Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	52
3.9	Difracción de rayos X (XRD).....	54
3.10	Difracción de rayos X a alta temperatura (HTXRD).....	63
3.11	Análisis térmico.....	74
3.12	Porosimetría.....	80
3.13	Espectroscopía Raman.....	84
CAPITULO 4 Fabricación de matrices inertes por intercambio iónico.....		89
4.1	Generalidades.....	89
4.2	Incorporación de Zr a la matriz de PAN por intercambio iónico.....	91
4.2.1	Modificación química del PAN con hidróxido de sodio.....	91
4.2.2	Adsorción de zirconio.....	92
4.2.3	Tratamiento térmico de estabilización.....	93
4.2.4	Reacción de reducción carbotérmica.....	93
4.3	Resultados y discusiones.....	94
4.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	94

4.3.2	Difracción de rayos X (XRD) .....	95
4.3.3	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial (TGA-DSC) .....	95
4.3.4	Porosimetría .....	96
CAPITULO 5 Estudio de adsorción .....		97
5.1	Generalidades .....	97
5.2	Evaluación de las curvas de adsorción en función del pH .....	97
5.3	Resultados de las adsorciones .....	98
CAPITULO 6 Conclusiones.....		104
Referencias.....		106

## **Agradecimientos**

- \* A mis directores de tesis, Vittorio y Jorge por brindarme sus capacidades y experiencias científicas en un marco de confianza.
- \* Al grupo del P.N.G.R.R., Vittorio, Ayelen, Rodrigo, Juan, Antonio y Constanza por generar un buen ambiente de trabajo.
- \* A Betty Halac, por las mediciones de Raman.
- \* A Karina Vignati, por las mediciones de ICP.
- \* Al grupo de microscopía del Departamento de materiales por las mediciones de TEM.
- \* Al Instituto Sábato por otorgarme la beca de maestría y haberme brindado una formación de excelencia.
- \* A mi familia y amigos.

El proyecto en el que participó esta Tesis de Maestría se denomina “Desarrollo de procesos separativos para residuos radiactivos” del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, en el Centro Atómico Constituyentes (Comisión Nacional de Energía Atómica).

## RESUMEN

El Mo-99 es el isótopo más consumido en medicina nuclear, utilizado en más de 30 millones de diagnósticos médicos por año en todo el mundo. El proceso para la producción de Mo-99 a partir de la fisión del U-235 normalmente implica la irradiación de combustibles de placas dispersas de  $UAl_x$  en un reactor de investigación, la disolución posterior de la placa combustible, la separación selectiva del Mo-99 de todos los demás productos de fisión, y posiblemente, también la recuperación del U-235 para su futura reutilización. En comparación con la cantidad de producto recuperado, se genera abundante residuos radiactivos durante el proceso de Mo-99. Sería extremadamente ventajoso idear un nuevo proceso que genere poco o nada de residuos. Este trabajo idea una nueva estrategia para la producción de Mo-99 por fisión que consiste en la sustitución de las placas dispersas que se utilizan en el proceso tradicional por partículas de combustible de matrices inertes o activas que no necesitan ser disueltas. Se han obtenido microesferas jerárquicamente porosas con fases de carbono puro-oxicarbonitruro de zirconio con contenidos de oxicarbonitruro de Zr entre 0 y 98% aproximadamente, con áreas superficiales que van desde 1 a 160  $m^2/g$  y tamaños cristalinos en el rango de 10 a 60 nm. Las esferas de oxicarbonitruro de Zr se generaron mediante la reducción carbotérmica de los materiales de zirconio y poliacrilonitrilo preparados a través de dos rutas diferentes, incluyendo la infiltración del precursor de zirconio en esferas generadas de poliacrilonitrilo (PAN) y adsorción de Zr por intercambio iónico del PAN con modificación superficial. Se estudiaron las propiedades superficiales de estos materiales porosos, tales que pueden ser cargados fácilmente con uranio como reemplazo de los combustibles de placas de  $UAl_x$ , o para el caso de transmutación, con cualquiera de los actínidos menores. En este trabajo se explora la posibilidad de extraer selectivamente el Mo-99 de las esferas irradiadas por métodos en solución o en fase gaseosa y luego recuperar fácilmente el uranio. Las esferas que contienen los demás productos de fisión pueden oxidarse con aire para generar  $ZrO_2$  el cual puede actuar como material huésped estable ya sea solo o como parte de una matriz cerámica de múltiples fases o posiblemente como un “host” para transmutar actínidos. Conceptualmente esta estrategia de producción de Mo-99 podría ser aplicable al reciclado de los actínidos en el contexto de los ciclos avanzados de combustibles.

**Palabras clave:** oxicarbonitruro de zirconio, porosidad jerárquica, poliacrilonitrilo, producción de Mo-99 por fisión, transmutación, actínido menor.

## ABSTRACT

Mo-99 is the most consumed isotope in nuclear medicine accounting for over 30 million medical diagnostic procedures annually worldwide. The process for the production of Mo-99 through fission of U-235 normally involves the irradiation of  $UAl_x$  dispersion plate fuel in a research reactor, the subsequent dissolution of the fuel plate, the selective separation of the Mo-99 from all of the other fission products and possibly also the recovery of U-235 for future reuse. Compared to the amount of product recovered, copious radioactive waste is generated during the Mo-99 production process. It would be extremely advantageous to devise a new process that generates little or no waste. This work devises a new strategy for the production of fission Mo-99 that involves replacing the dispersion plate target materials that are used in the traditional process with inert or active matrix fuel particles that do not need to be dissolved. The preparation of hierarchically porous phase-pure carbon-zirconium oxycarbonitride microspheres with Zr oxycarbonitride contents from 0 to about 98%, with surface areas ranging from 1 to 160  $m^2/g$  and particle sizes from 10 to 60 nm range has been achieved. The zirconium carbide beads were generated through carbothermal reduction of polyacrylonitrile zirconium materials prepared via two different routes including infiltration of a zirconium precursor into preformed polyacrylonitrile (PAN) beads and Zr sorption by ion exchange into PAN with surface modification. The surface properties of these porous materials have been studied and are such that they can be easily loaded with uranium as replacement fuels  $UAl_x$  plates, or for the case of transmutation, with any minor actinides studied. In this work we are exploring the possibility of selectively extracting the Mo-99 from the irradiated target kernels by either solution or gas-phase methods and then easily recover the uranium. The fission product-containing kernels can be oxidized in air to generate  $ZrO_2$  that can act as a stable host material either alone or as part of a multiphase ceramic matrix or possibly even as an actinide transmutation host. At the conceptual level, this Mo-99 production strategy could be applicable to the recycling of actinides within the context of advanced fuel cycles.

**Keywords:** zirconium oxycarbonitride, hierarchical porosity, polyacrylonitrile, production of fission Mo-99, transmutation, minor actinides.

# CAPITULO 1 Introducción

## 1.1 General

Actualmente la sustentabilidad de la energía nuclear y el ciclo de combustible nuclear están siendo cuestionados [1] dado que no se consideran eficientes.

En el ámbito nuclear, los criterios de sustentabilidad normalmente incluyen [2]:

- Mejoramiento de la seguridad de los reactores.
- Uso óptimo de los recursos nucleares naturales.
- Minimización de los residuos radiactivos.
- Resistencia a la proliferación.

Se reconoce que los reactores actuales y sus elementos dentro del ciclo de combustible no son eficientes en términos de sustentabilidad. Hoy por hoy existen básicamente tres tipos de ciclos de combustible.

El ciclo abierto es la opción más común, el cual se compone del quemado de combustible y disposición directa. Esta no es una práctica muy satisfactoria y tampoco tan sustentable a largo plazo, por el gran volumen y alta actividad de los residuos generados. La población general tiene una percepción negativa de los residuos radiactivos debido al peligro que suponen las sustancias radiactivas para los seres humanos. El ciclo parcialmente cerrado consiste en el reciclado del U y Pu en forma de MOX (mezcla de óxidos de uranio y plutonio).

De estas dos opciones el predominante es el ciclo abierto aunque es el menos deseable en términos de los criterios de sustentabilidad antes mencionados. Un mejoramiento puede ser la tercera opción, que es un ciclo totalmente cerrado en donde el combustible irradiado se disuelve en ácido nítrico, luego el U y Pu fisibles se separan utilizando el proceso PUREX (plutonium-uranium-extraction) y se recomponen como MOX. Del refinado del proceso PUREX se puede también separar los actínidos menores (AM) que contribuyen en gran medida al calor y la radiotoxicidad a largo plazo (específicamente Np, Am y Cm, que son fisionables). Una vez separados los AM, éstos pueden ser incorporados en combustibles comunes en bajas concentraciones para ser quemados en reactores térmicos o rápidos (reciclaje homogéneo), o incorporados en matrices especiales heterogéneas denominadas “Inert Matrix Fuels” (IMF) o combustibles de matrices inertes y manejadas de manera separada del combustible normal (reciclaje heterogéneo). La transmutación de los AM no es totalmente eficiente debido a que involucra periodos largos y su quemado no es completo, con lo cual es necesario poder reciclar los combustibles y recuperar los AM no quemados. Actualmente no existen demostraciones de que estos multi reciclajes sean factibles dado que se requeriría la disolución de los IMF, y nuevamente la separación de los actínidos y la recomposición de un nuevo IMF.

El proceso separativo más estudiado para este reciclaje de AM es la extracción por solvente. Otro proceso, el piroprocesamiento es de interés pero aún se encuentra en un estado de desarrollo inferior a los métodos de extracción por solvente. Una limitación de los procesos de extracción por solvente es la poca estabilidad de los solventes y extractantes frente a la intensa radiación ya que tienden a descomponerse generando corrientes secundarias de residuos que a su vez necesitan ser tratados. En contraste, los procesos piro-electrometalúrgicos son procesos secos que no utilizan solventes ni moléculas orgánicas y tienen un impacto menor.

El desafío de las tecnologías alternativas es mejorar el proceso separativo, la preparación del IMF y su reciclado.

En muchos aspectos el proceso de reciclaje de combustible para un ciclo cerrado a través de un IMF tiene mucha similitud con el proceso utilizado para la producción de Mo-99 por fisión. En el proceso Mo-99 se fabrica un blanco que comprende un film de aleación UAlx (de alrededor de 500  $\mu\text{m}$ ) entre

dos placas de aluminio, este combustible disperso se muestra en la Figura 1. Estas “mini placas” son versiones pequeñas de los combustibles tipo MTR (reactores de ensayos de materiales) que se utilizan en los reactores de investigación. Estas placas se irradian alrededor de siete días para generar Mo-99 junto con otros productos de fisión. Luego de la irradiación las mini placas se disuelven en ácido nítrico o soluciones muy alcalinas y se separa el Mo-99 por procesos hidrometalúrgicos conocidos como “solid-phase-extraction” (SPE) o extracción por fase sólida. En el caso de disolución en ácido se utilizan columnas de alúmina para retener el Mo-99 de manera selectiva. En el caso de soluciones alcalinas, se utilizan resinas orgánicas. En los dos casos las columnas de resinas se utilizan solamente una vez, convirtiéndose finalmente en residuos radiactivos. Lo refinados de las columnas también se convierten en residuos radiactivos líquidos de baja actividad (ILLW) y media actividad (LLLW). La ventaja de la SPE es que se elimina la necesidad de manejar solventes orgánicos, evitando riesgos de incendios en las instalaciones y que, en principio, se puede desarrollar materiales con mayor estabilidad frente a la radiación.

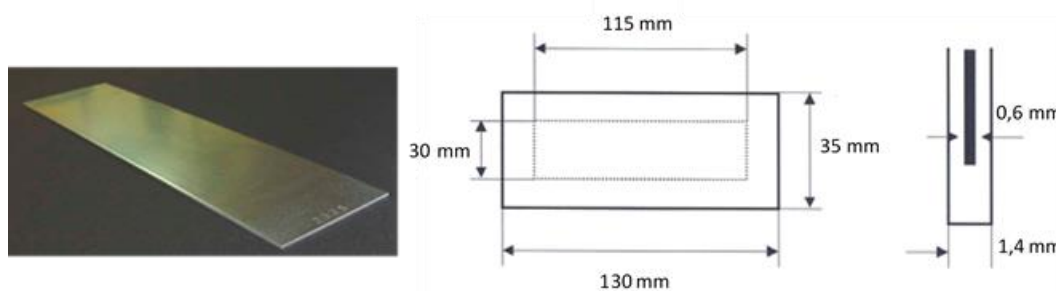


Figura 1. Blanco de bajo enriquecimiento  $UAl_2$  para producción de Mo-99 por fisión desarrollado por CNEA.

El interés puntual de este proyecto es el desarrollo de cerámicos refractarios porosos basados en oxicarbonitruros de zirconio en forma esférica que puedan utilizarse una vez cargados con uranio como blancos para la producción de Mo-99. Como uno de los objetivos de este nuevo proceso se busca no disolver el blanco luego de su irradiación para la recuperación del Mo-99 como se hace actualmente en los procesos de producción de Mo-99 existentes. El blanco se mantiene en estado sólido y se extrae el Mo-99 por una elución selectiva o por procesos de sublimación. Retener la mayor parte de la actividad en forma sólida es una gran ventaja para no generar grandes cantidades de ILLW. El concepto se esquematiza en la Figura 2.



Figura 2. Esquema del concepto de la cuna a la tumba.

El paso (1) es la síntesis de una matriz altamente porosa de composición apropiada para que sea transparente a neutrones. Pudiendo contener elementos como el Mg, Al, Si, Zr, C, N, O, Mo u otro que presenten secciones eficaces tan bajas que son típicamente contemplados para el uso en IMFs. La matriz debe tener buena estabilidad térmica, química y debe tener alta conductividad térmica. También es importante que el material pueda obtenerse en una forma apta para el propósito, típicamente en esferas de tamaño alrededor de  $500 \mu m$  que se prestan a utilizar en columnas cromatográficas. Debido a su porosidad y a los grupos funcionales presentes en la superficie de los poros las esferas tendrían una capacidad de adsorber elementos selectivamente y/o ser capaces de ser impregnadas con uranio. Si no presentan grupos funcionales debe ser posible modificar las superficies para que contenga funcionalidad (paso 2). En aplicaciones al final del ciclo de combustible, la extracción selectiva de radioisótopos como los AM es importante (paso 3). Para el uso de estos materiales en el proceso de producción Mo-99 es importante que las esferas puedan cargarse fácilmente con uranio (por adsorción, impregnación, difusión gaseosa u otro mecanismo) y que luego pueda desorberse selectivamente el molibdeno utilizando ácidos a determinados pH o utilizando procesos físicos como la sublimación, debido a que el Mo sublima a temperaturas relativamente bajas (alrededor de los  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y que la matriz sea térmicamente estable. Estos materiales esféricos cargados con AM pueden ser transformados (térmicamente) a fases en la que los AM forman parte de la estructura cristalina de un cerámico denso, donde quedan retenidos durante miles de años (opción 1). Alternativamente, pueden utilizarse las esferas como IMFs e irradiarlas de tal manera que los AM transmutan a isótopos con períodos de semidesintegración mucho más cortos (opción 2). Debido a su carácter poroso resultaría posible extraer los productos de la reacción neutrónica

y reutilizar las esferas o convertirlos por procesos térmicos a matrices en que los AM queden inmóviles como parte de la estructura cristalina.

## 1.2 Procesos de Producción del Mo-99

El Molibdeno-99 es uno de los radioisótopos producidos en la fisión del uranio, y que genera por decaimiento Tecnecio-99m, que es el radionucleido de más amplio uso en medicina nuclear durante más de 50 años que cubre más del 80% de los diagnósticos por imágenes y estudios de procesos metabólicos en todo el mundo [3]. La mayor parte de los procesos de Mo-99 a escala industrial (más del 95%) se han basado en la fisión del U-235, debido a que el Mo-99 generado por fisión exhibe una alta actividad específica (alrededor de  $10^4$  Ci/g), más que el obtenido por cualquier otro método. Como anteriormente se mencionó el proceso de producción de Mo-99 tiene similitud con el reprocesamiento al final de ciclo de combustible nuclear parcialmente cerrado. En la Tabla 1 se muestran las etapas similares de ambos procesos:

<b>Etapas</b>	<b>Producción de Mo-99</b>	<b>Ciclo Parcialmente Cerrado del Combustible</b>
<b>1</b>	Fabricación de blancos de uranio. Mini placas tipo MTR	Fabricación de pastillas de $UO_2$ y vainas
<b>2</b>	Irradiación de blancos	Quemado de $UO_2$
<b>3</b>	Disolución de los blancos irradiados en 2 M $HNO_3$ o 2 M NaOH	Disolución de pastillas en 2 M $HNO_3$
<b>4</b>	Recuperación y reciclaje de uranio por UREX o PUREX	Recuperación de U y Pu por PUREX
<b>5</b>	Recuperación de Mo-99	Recuperación de MA
<b>6</b>	Tratamiento de residuos generados	Vitrificación de refinado de PUREX

Tabla 1. Comparación entre etapas del ciclo parcialmente cerrado del combustible y etapas en la producción de Mo-99.

Históricamente la mayoría de los productores de Mo-99 utilizaron blancos con uranio altamente enriquecido (HEU). Recientemente, importantes cuestiones se han planteado para reducir el uso de uranio altamente enriquecido en el sector privado con el objetivo de la no proliferación, los productores de Mo-99 se ven obligados a la conversión de sus procesos basados en blancos de fisión de HEU a LEU (uranio poco enriquecido).

El impacto económico en la conversión del uso de HEU a LEU es significativo, los costos globales para la producción del Mo-99 debido a que el rendimiento obtenido a partir del LEU es solamente el 50% del combustible HEU y también por el aumento en la generación de residuos radiactivos, el cual se estima un incremento alrededor del 200% [4,5]. Debido a esto, actualmente hay esfuerzos importantes en todo el mundo en el desarrollo más eficientes de procesos de producción de Mo-99 que utilicen blancos de LEU.

En principio existen dos rutas para la producción de Mo-99 en una escala cercana a la producción industrial [6]: la ruta A corresponde al proceso de fisión del uranio-235 y la B por captura neutrónica del molibdeno-98, éstas se muestran esquemáticamente en las Figuras 3 y 4.

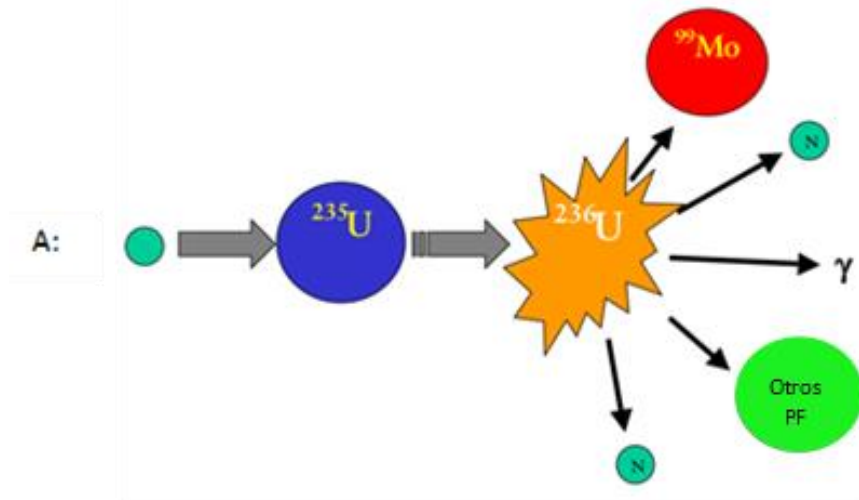


Figura 3. Representación esquemática del proceso de fisión del Uranio-235. N = neutrones y PF = productos de fisión.

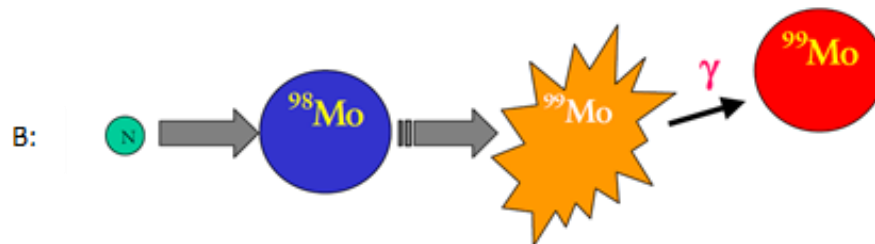


Figura 4. Producción de Molibdeno-99 por captura neutrónica. N = neutrón.

Alrededor de 1960 el proceso B de Mo-99 fue la principal fuente para satisfacer la demanda relativamente baja del Mo-99, la situación cambió drásticamente con la incorporación de los “cold kits” en los años 70, donde enormes esfuerzos se realizaron para el desarrollo de la producción de Mo-99 basado en fisión a escala industrial.

Un cold kit contiene el ligando necesario para formar un complejo con el Tc-99m, una cantidad adecuada de agente reductor, una solución buffer, agentes y excipientes de estabilización. Los kits radiofarmacéuticos se encuentran liofilizados y tienen una larga vida útil, que van desde varios meses a un año.

Para generar Mo-99 mediante la alternativa B es necesario utilizar un blanco enriquecido del isótopo Mo-98 (sección eficaz = 0,13 barns =  $0,13 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ , existencia natural del isótopo Mo-98 es del 24,13%). Mediante la alternativa A se produce un gran número de productos de fisión, incluyendo el Mo-99. La distribución de masas de los productos de fisión se muestra en la Figura 5. La sección eficaz para neutrones térmicos del U-235 es aproximadamente de 538 barns =  $5,38 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ , valor que da una alta probabilidad para la captura neutrónica y fisión, aproximadamente el 6,15% resulta en la producción del Mo-99, este porcentaje representa un factor de 300 superior al obtenido a partir de la ruta B.

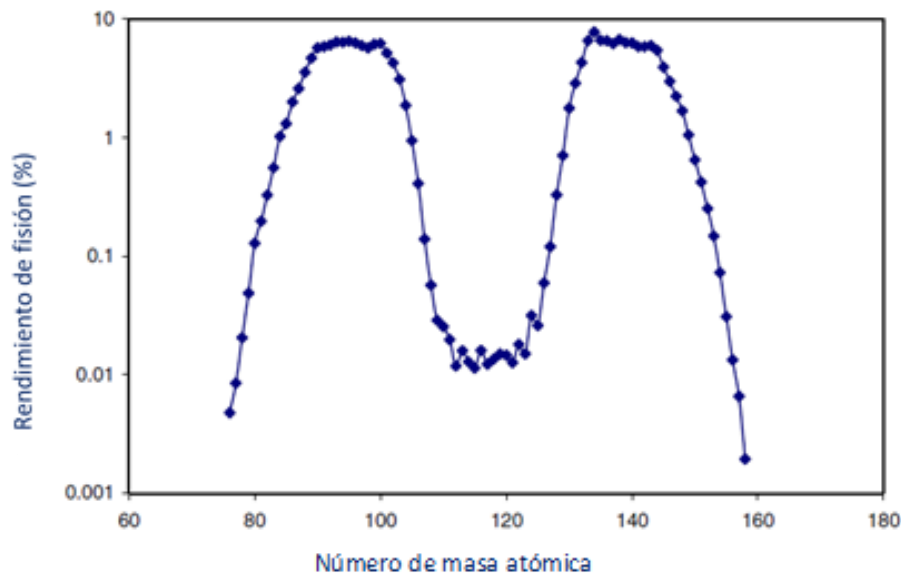


Figura 5. Rendimiento de fisión para neutrones térmicos en la fisión del U-235.

Hasta el presente la producción de Mo-99 por fisión con muy alta actividad específica en combinación con columnas basadas en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se mantiene como estándar para los denominados generadores de Tc-99m. radioquímicamente no es difícil separar el Mo-99 a partir de una solución que contiene el elemento del blanco (uranio) y la mezcla compleja de productos de fisión altamente radiactivos. El reto es mantener los altos productos de fisión radiactivos de manera segura bajo control. Todos los métodos de separación química clásica se han aplicado para la separación del Mo-99 a partir de una solución del blanco conteniendo los productos de fisión del U-235:

- Precipitación del Mo-99 con alfa-benzoxim en el proceso CINTICHEM, este proceso todavía está en funcionamiento en el instituto BATAN de Indonesia [7].
- Extracción del Mo-99 a partir de un proceso con solución de ácido nítrico con bis(2-etilhexilo) ácido fosfórico (HDEHP), se aplica en el instituto Karpov, Obninsk (Rusia) [8].
- Extracción del Mo-99 utilizando intercambiadores aniónicos a partir de una solución alcalina, proceso que fue introducido por Sameh [9]. Este proceso se aplica en Petten (Países Bajos) y sus versiones modificadas aplicadas en varios centros de producción en todo el mundo: INVAP (Investigación Aplicada - Argentina), ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation - Australia), NTP (Nuclear Technology Products - Sudáfrica).
- Adsorción del Mo-99 en procesos mediante columnas de alúmina a partir de soluciones ácidas débiles, el cual fue demostrado por Stang [10], este enfoque fue utilizado en procesos derivados con disoluciones más ácidas.

- Se puede utilizar la volatilización para separar el Mo-99 del uranio y los productos de fisión, ya que el dicloruro dióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ) es un compuesto volátil. Recientemente, General Atomics publicó patentes que describe este enfoque. Estudios relacionados con la implementación de este proceso de producción de Mo-99 se encuentran en marcha [11].

El primer proceso químico de separación del Mo-99 de los productos de fisión fue demostrado por el grupo de BNL (Brookhaven National Laboratories) en Estados Unidos [10], donde utilizaron pequeños segmentos de un elemento combustible original, estos elementos fueron sellados en latas de aluminio en atmósfera de helio. Después de la irradiación en el reactor, los segmentos fueron disueltos en ácido nítrico con mercurio, luego la solución del blanco disuelto se pasó a través de una columna de alúmina para separar el Mo-99 de la solución ácida que contenía productos de fisión. Esta misma técnica de separación fue impemantada a escala industrial por entidades comerciales como Nordion en Canada y ANSTO en Australia. En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo del proceso utilizado en Australia.

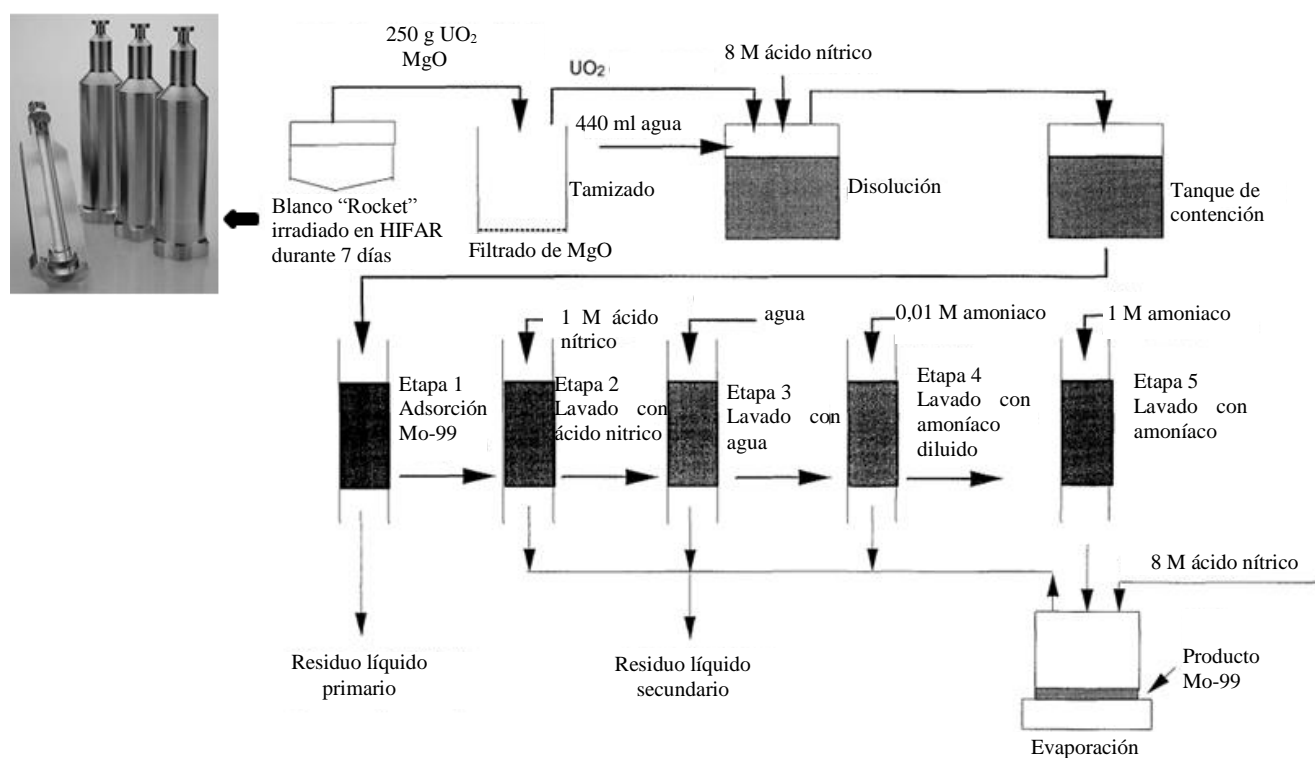


Figura 6. Esquema del proceso de producción de Mo-99 en Australia [9].

En 1976, Sameh desarrolló un proceso de disolución puramente alcalina para blancos en forma de placas las cuales consisten en aleación de uranio-aluminio ( $\text{UAl}_x$ , HEU) revestido con aluminio [9]. Esto generó una revolución en la tecnología de producción de Mo-99, el cual permitió cubrir la demanda mundial del Mo-99. Este proceso avanzó eficientemente en procesos de producción de Mo-99 a escala industrial en varios lugares del mundo. Sameh transfirió la tecnología a Mallinckrodt en Petten (Países Bajos) en 1996, este se convirtió en el centro de producción de Mo-99 más fiable y más seguro cubriendo el 30-40% del mercado. Por otra parte, este proceso fue adoptado por INVAP (Argentina) y NTP (Sudáfrica). Además, INVAP transfiere el proceso argentino a ANSTO (Australia) y a NRC (Inshas, Egipto), donde al proceso original se incluyó la recuperación del U-235, en la Figura 7 se

muestra el diagrama de flujo, indicado con círculo a trazos las etapas de recuperación del U-235 [12]. El principal paso radioquímico en este proceso es la disolución del blanco ( $UAl_x$ ) en hidróxido de sodio (o hidróxido de potasio) con la fuerte formación de hidrógeno. Durante el proceso, los elementos de uranio y transuránicos son precipitados como una mezcla de óxido de uranio ( $UO_2$ ) y diuranato de sodio ( $Na_2U_2O_7$ ), estos precipitados se separan de la solución por filtración. El Mo-99 permanece en la disolución alcalina con aluminatos, por último el Mo-99 se separa mediante una serie de intercambiadores aniónicos. Una purificación más profunda del Mo-99 se consigue mediante la adsorción del Mo-99 en dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y dos posteriores etapas cromatográficas con resinas aniónicas seguido por sublimación. Los procesos que operan INVAP, NTP y ANSTO solamente difieren ligeramente en las etapas de purificación de acuerdo a las especificaciones de sus blancos.

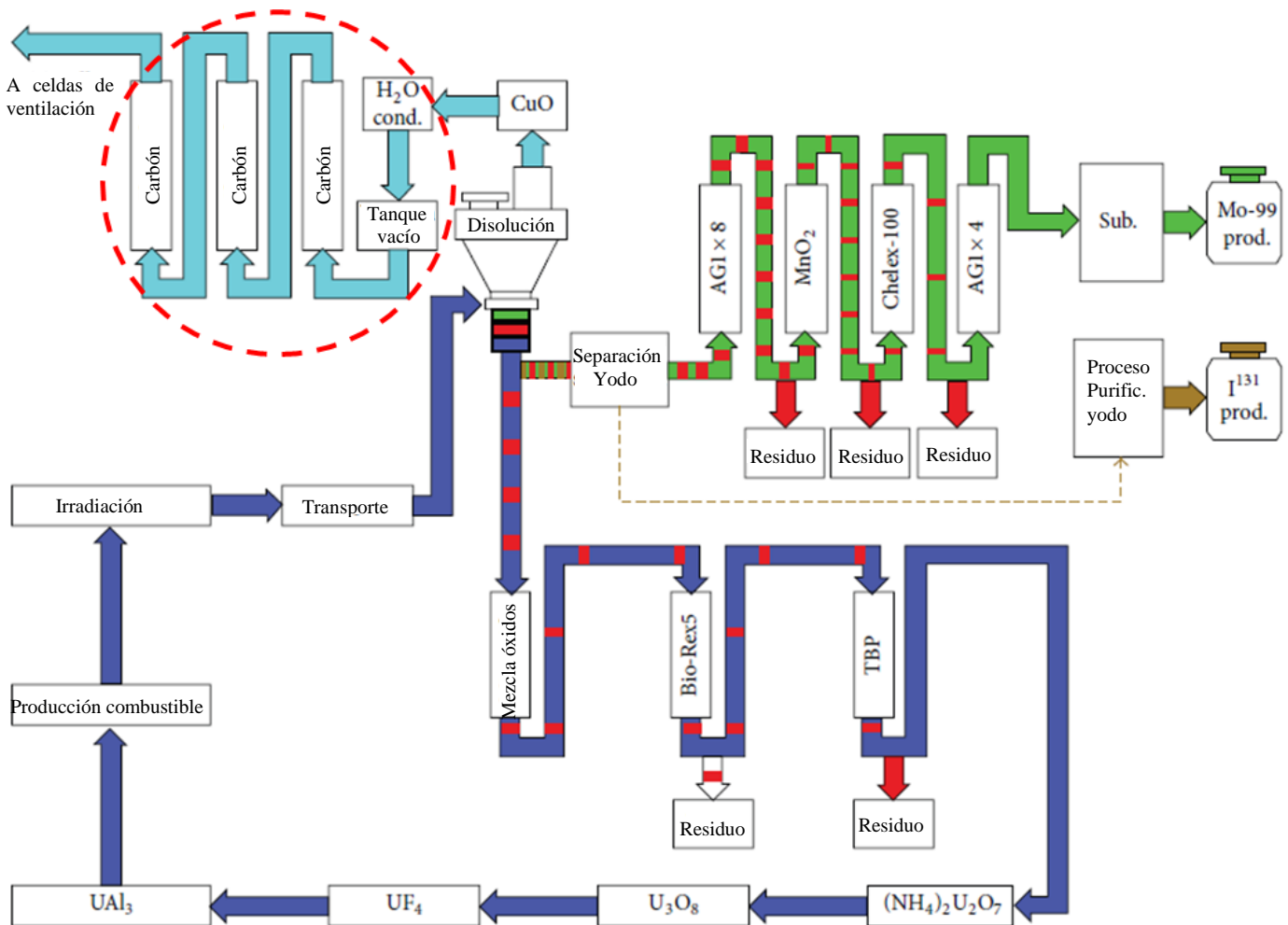


Figura 7. Esquema del ciclo de producción de Mo-99 a partir de blancos HEU de placa  $UAl_x$  [12].

A partir de la conversión del material blanco de HEU a LEU, los residuos radiactivos aumentan por la disminución en el rendimiento de la producción de Mo-99, esto es debido al aumento en el número de blancos que se utilizan para tener la misma productividad. Por consiguiente el aluminio y la solución de digestión también aumentan en los flujos residuales. En especial los residuos líquidos intermedios (ILW), que resultan directamente de la disolución del blanco son importantes debido a su alta actividad

y a las dificultades en el tratamiento de solidificación para su disposición final. Debido a que el proceso de disolución alcalina es el más eficiente para los blancos HEU, en la conversión del proceso por fisión para la obtención del Mo-99 utilizando blancos LEU se presenta un aumento de sales en los flujos residuales ILW. Para poder solidificar y dar una disposición final, el ILW con alta concentración de sal se debe diluir significativamente y acondicionar con agua o con otras soluciones acondicionadoras. Finalmente, el volumen total de los residuos aumenta alrededor de 1250% cuando se solidifica con el método de cementación convencional. Cada año, alrededor de 15.000 litros de ILW se espera que se produzca para la producción de 10.000 6-días Ci/semana de Mo-99 a partir de blancos LEU, para cubrir las necesidades mundiales. Después de la cementación, el volumen total será de 375.000 litros, equivalentes a 1.875 tambores de 200 litros. En pocos años, para la producción de Mo-99 a partir de blancos LEU serán requeridos procesos de producción de Mo-99 con la generación de menor cantidad de residuos [13, 14].

El tema central de la presente tesis, es el desarrollo de una matriz sólida inerte utilizable en el proceso de producción de Mo-99, el cual debe presentar características similares a los IMFs, como ser transparente a neutrones, buen conductor térmico, etc. Adicionalmente esta matriz debe tener determinada selectividad para el Mo-99 excluyendo a los demás productos de fisión que se generan. Dado que óxidos y carburos de Si y Zr han sido estudiados intensivamente para su uso como IMF, es posible que estos materiales puedan considerarse como blancos en el proceso de producción de Mo-99. Un requisito necesario es que estos blancos deben ser porosos para poder lograr la química separativa post irradiación ya sea en fase líquida o gaseosa, de esta manera se podría evitar la generación de líquidos residuales radiactivos, donde la gran parte de la radiactividad quedaría retenida en la matriz sólida.

### **1.3 Transmutación (una posibilidad para reducir los residuos nucleares)**

La irradiación de combustibles conteniendo uranio resulta no sólo en los productos de fisión sino también en la producción de actínidos menores, los cuales son responsables por la radiotoxicidad de los residuos nucleares. Durante los años 70 nació la idea de separar y transmutar estos residuos para utilizar la energía restante en ellos y de esta manera, la radiotoxicidad de los residuos de alta actividad, determinada principalmente por el plutonio, americio y neptunio, resultantes de la captura neutrónica del U-238, puede ser reducida en varios órdenes de magnitud.

Sin embargo, todavía existe la dificultad técnica en la separación química de los AM trivalentes, los cuales son químicamente muy similares a los lantánidos trivalentes generados como productos de fisión y que también se encuentran en los combustibles gastados [15, 16].

Debido a las altas secciones eficaces neutrónicas de los lantánidos (por ello considerados venenos neutrónicos), se requiere de la etapa de separación antes de poder realizar cualquier intento de transmutación de los AM en productos de fisión para su destrucción por fisión y para la plena utilización del contenido energético de los mismos.

Transmutar los elementos transuránicos en elementos menos radiotóxicos sería un primer paso para ayudar a resolver el problema del tratamiento de residuos radiactivos. La idea detrás de la transmutación es la separación (particionamiento), de los AM después de un primer ciclo de combustible y de reincorporar dicho material en un reactor para fisiónar estos isótopos de vida larga durante un segundo ciclo. Los productos de fisión obtenidos en este segundo ciclo tienen vidas medias más cortas que los AM, por lo que la toxicidad se reduce más rápido que con una disposición normal. Otro punto es que se mejora la resistencia a la proliferación a largo plazo ya que durante la transmutación el material de uso militar (por ejemplo Pu-239) es definitivamente eliminado.

La Figura 8 compara la radiotoxicidad de los actínidos, con y sin la transmutación en función del tiempo [17]. Puede lograrse una reducción de 4 a 5 órdenes de magnitud mediante la transmutación. El empleo de este proceso desplaza la composición de los residuos hacia los productos de fisión, que tienen vidas medias muy cortas. Esto conduce a una reducción de la radiotoxicidad por debajo del valor de uranio natural en menos de 1000 años. Actualmente los residuos son más tóxicos que el uranio natural por un período de aproximadamente 10 millones de años.

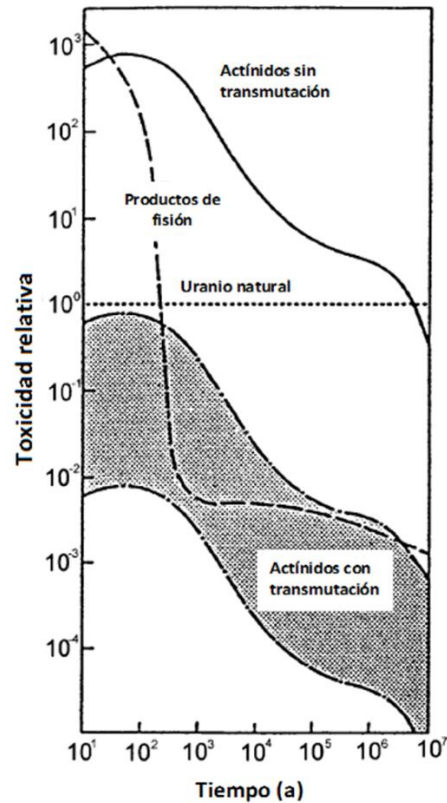


Figura 8. Dependencia en función del tiempo de la radiotoxicidad de residuos radiactivos con y sin transmutación de actínidos menores [17].

Como se mencionó anteriormente, durante la irradiación del combustible en un reactor nuclear se producen diferentes actínidos menores por captura neutrónica de algunos isótopos de elementos transuránicos (por ejemplo el U-238 y Pu-242). Los diferentes combustibles como por ejemplo el óxido de uranio (UOX), la mezcla de óxidos de plutonio y de uranio (MOX), carburos y nitruros producen diversas cantidades de actínidos menores, con diferente radiotoxicidad durante la irradiación. La Figura 9 muestra una comparación de la radiotoxicidad generada a partir de la utilización de UOX y MOX como combustible en función del tiempo [18].

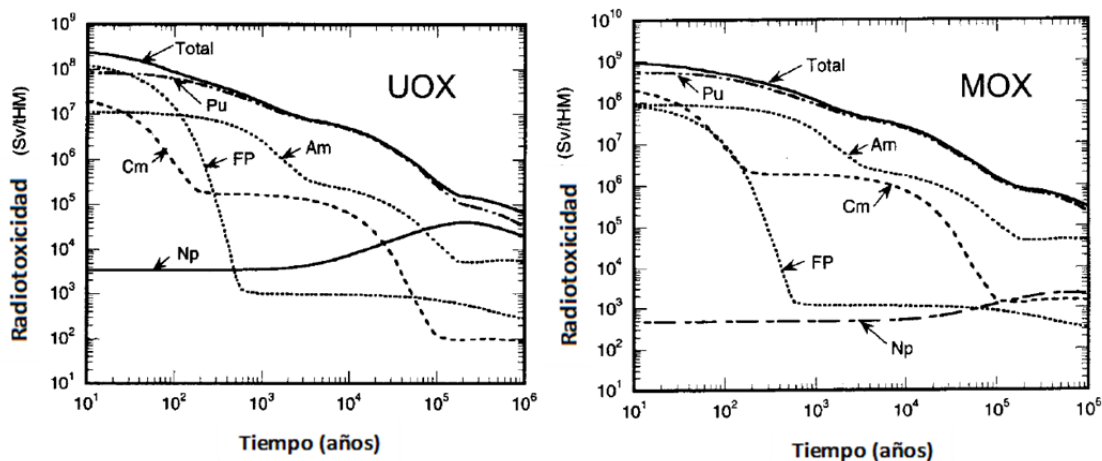


Figura 9. Resumen radiotóxico de combustibles UOX (3,7% U-235, 45 GWd/tHM) y del MOX (8,28% Pu, 45 GWd/tHM) en función del tiempo [18].

#### 1.4 Combustible de matriz inerte (IMF)

Para alcanzar el objetivo de eliminar diversos tipos de actínidos menores, el uso de matrices inertes es una de las principales estrategias. Los tipos de combustible convencionales actuales para reactores de agua ligera (PWR) son UOX o MOX. Ambos tipos están utilizando óxido de uranio empobrecido (U-238) como matriz para el material de fisión (U-235, Pu-239). Durante la irradiación una parte del uranio empobrecido se convierte en Pu-239 y otros actínidos menores por captura de neutrónica. Lo mismo ocurriría durante la transmutación de actínidos menores como el Am-241 en una matriz de uranio.

Para detener la producción de nuevos AM, se deben utilizar matrices inertes en lugar de uranio empobrecido. Para los reactores LWR, la zirconia estabilizada con itrio (YSZ) y otros óxidos como alúmina, óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), óxido de cerio ( $CeO_2$ ), zircón ( $ZrSiO_4$ ) o espinela ( $MgAl_2O_4$ ) se han investigado como materiales para matrices inertes. El óxido de zirconio estabilizado con Itrio parece tener las mejores propiedades para el uso en reactores de agua ligera [19]. La búsqueda de matrices inertes para su uso en reactores rápidos con conductividad térmica más alta que el zirconio va en la dirección de carburos y nitruros.

Los materiales que cumplan con los requisitos mencionados anteriormente son limitados. En general, estos materiales incorporan AM en la matriz de acogida ya sea como en solución sólida o interdispersadas como una fase separada. Un inconveniente de la mayoría de estos cerámicos refractarios compactos y monolitos es que son completamente densos y por lo tanto no se pueden reciclar fácilmente. Esta tecnología podría ser mejorada mediante el desarrollo de un material blanco reutilizable o IMF con porosidad accesible en cuya superficie interior los radionucleidos podrían depositarse mediante infiltración y/o coprecipitación, o mejor aún por medio de adsorción, antes de la irradiación con neutrones [20].

#### 1.5 Criterios de selección para blancos de transmutación

Los blancos para la transmutación heterogénea están compuestos por un soporte material, denominado matriz inerte, y el radionucleido que va a ser transmutado. En la actualidad se están llevando a cabo diferentes estudios para determinar que material presenta mejores propiedades como matriz inerte, en función del tipo de reactor que se utilizará para la transmutación. Los materiales bajo estudio son tanto

compuestos metálicos como materiales cerámicos (óxidos, nitruros y carburos). Los óxidos son especialmente adecuados como matrices inertes para los combustibles de reactores de agua, dada su relativamente alta insolubilidad en este medio. La selección de los materiales para matrices inertes se basa en varios criterios, concernientes a sus propiedades neutrónicas, físicas y químicas en relación con la fabricación, uso y reprocesado del combustible. Los principales criterios que deben ser considerados son [21,22]:

- La fabricación y procesado de la matriz con los actínidos debe ser relativamente sencillo y debe tener un costo razonable.
- La matriz debe tener buenas propiedades físicas, tales como, temperatura de fusión y/o transformación de fase mayor de 1927 °C, conductividad térmica igual o mejor que el  $UO_2$ , y expansión térmica comparable a la de  $UO_2$  (con estructura cúbica) [23].
- La matriz debe ser compatible con el compuesto actínido: la mezcla no debe presentar puntos eutécticos de bajo punto de fusión o conducir a la formación de nuevos compuestos.
- La sección de impacto de los elementos constituyentes debe ser pequeña para evitar la generación de nuevos residuos nucleares como resultado de la activación neutrónica de la matriz. En la Tabla 2 se presenta la sección eficaz,  $\sigma$ , para neutrones térmicos o rápidos de algunos elementos que cumplen este criterio. Es evidente que los materiales compuestos por los elementos más ligeros, como son, Be, Al, Mg y Si tienen las mejores propiedades neutrónicas, pero además, se observa como óxidos y carburos son mejores que los nitruros. Un inconveniente importante del grupo de los nitruros es la formación de C-14 como consecuencia de la activación del N-14. Esto puede solamente solucionarse mediante un enriquecimiento de nitrógeno en N-15, lo cual supone un incremento en los costos de fabricación del combustible.
- El material debe ser termomecánicamente estable bajo condiciones de irradiación. En principio, esto implica que el material debería resistir la aplicación de campos de irradiación fuertes, como ocurre durante la irradiación “in-pile”. Segundo, la matriz debe ser compatible con el compuesto del actínido minoritario: la mezcla no debe tener puntos eutécticos de baja fusión o conducir a la formación de nuevos compuestos dentro del reactor. Por último, la matriz no debe reaccionar con el material de la vaina de las varillas de combustible del reactor.
- La matriz debe ser compatible con el refrigerante, esto es, con agua en el caso de LWR y sodio líquido en el caso de LMFBR.

Espectro térmico (0.025eV)					
Elemento	$\sigma$ (barn)	Elemento	$\sigma$ (barn)	Elemento	$\sigma$ (barn)
Be	0.0076	Zr	0.185	Nb	1.15
Mg	0.063	Al	0.232	Y	1.28
Si	0.171	Ce	0.63	W	18.21
O	0.00019	N (natural)	1.9		
C	0.00035	<sup>15</sup> N	0.000024		
Espectro rápido					
Elemento	$\sigma$ (barn)	Elemento	$\sigma$ (barn)	Elemento	$\sigma$ (barn)
Mg	$1.3 \cdot 10^{-3}$	Al	$3.1 \cdot 10^{-3}$	<sup>52</sup> Cr	$8.36 \cdot 10^{-3}$
Si		Co		<sup>60</sup> Ni	$1.96 \cdot 10^{-2}$
Zr		Nb		Ti	$1.4 \cdot 10^{-2}$
O	$8.81 \cdot 10^{-4}$	<sup>56</sup> Fe	$8.1 \cdot 10^{-3}$	Si	$10^{-3}$

Tabla 2. Sección eficaz para neutrones térmicos y rápidos [24].

## 1.6 Carburo de zirconio, propiedades para aplicaciones de combustible nuclear

El carburo de zirconio (ZrC), entre varios otros cerámicos refractarios de carburos y nitruros de metales de transición, están siendo considerados para su uso en la aplicación nuclear de alta temperatura para tomar ventaja de sus favorables propiedades termomecánicas. En particular el ZrC está siendo considerado como un material estructural y como recubrimiento de barrera de los productos de fisión para materiales TRISO (partículas triestructurales isotrópicas) combustible nuclear recubierto utilizado en reactores de alta temperatura (HTR), reemplazando o en adición al carburo de silicio (SiC) utilizado actualmente [25-31].

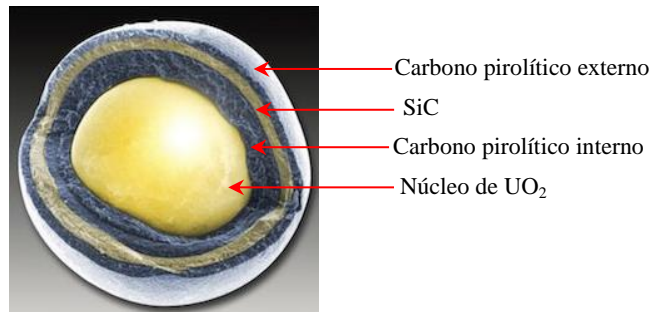


Figura 10. Imagen del combustible TRISO, de diámetro igual a 930 micrómetros.

Como se aprecia en la Figura 10, los combustibles TRISO tradicionales presentan un núcleo de uranio enriquecido que está protegido por cuatro capas: (1) una capa porosa amortiguadora de carbono pirolítico, (2) una densa capa interna de carbono pirolítico (IPyC), (3) una capa de carburo de silicio

(SiC) y una densa capa externa de carbono pirolítico (OPyC). El propósito de la capa de SiC es actuar como la contención primaria de los productos de fisión durante y después de la operación. El SiC muestra una capacidad de retención limitada para algunos productos de fisión, por esta razón, el ZrC se está considerando como sustituto o suplemento para la capa de revestimiento de SiC.

Las propiedades atractivas del ZrC como material de combustible nuclear incluyen alto punto de fusión 3227 °C (para las composiciones casi estequiométricas), generalmente buena resistencia al ataque de los productos de fisión, alta conductividad térmica a muy altas temperaturas y baja sección transversal de absorción de neutrones.

El ZrC potencialmente satisface propiedades críticas fundamentales para la aplicación del revestimiento del combustible TRISO, por lo que es un material candidato para combustibles de alta densidad de potencia HTR que operan a temperaturas superiores a los 1600 °C, que se considera actualmente un límite para la tecnología de SiC TRISO, con quemado superior a 200 GWd/MTU. En las últimas décadas los programas de desarrollo sobre combustibles recubiertos con ZrC en los Estados Unidos y Japón han mostrado resultados alentadores en diversas condiciones de irradiación, con tasa de falla mínima y superiores capacidades de retención de productos de fisión [25-30].

El carburo de silicio (Figura 11 a) presenta una sola composición estequiométrica (SiC) correspondiente a la composición con el 50% de carbono. Por otro lado, el ZrC puede existir en un amplio rango de composición (Figura 11 b) y tiene un rango de homogeneidad entre el 33 y 49,6% de carbono, lo que puede dar lugar a diferentes propiedades químicas y físicas, en función del contenido de carbono.

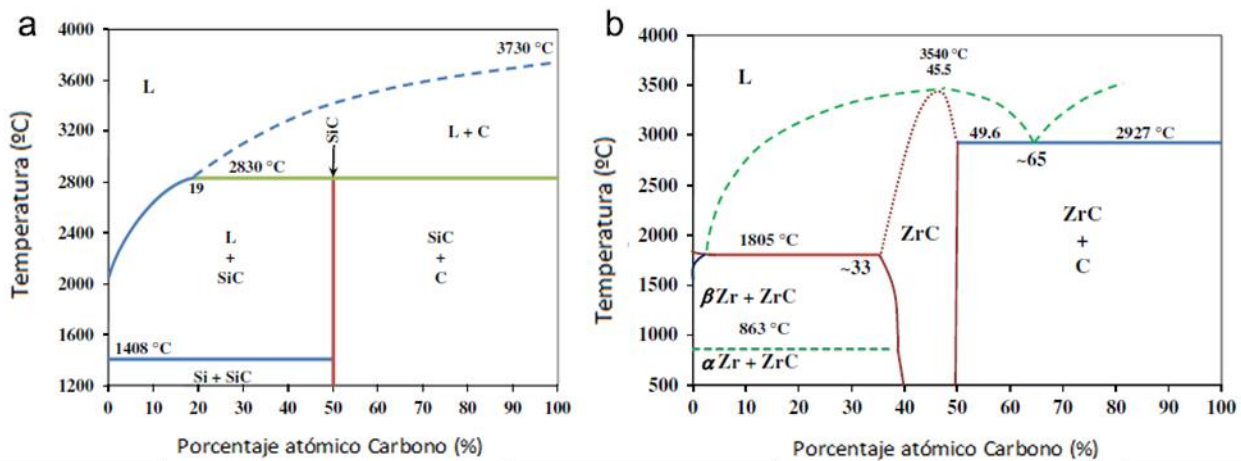


Figura 11. Diagrama de fase de (a) SiC y (b) ZrC [32].

A partir de datos bibliográficos se conoce que la conductividad térmica del carburo de zirconio aumenta cuando el contenido de carbono disminuye en el rango de homogeneidad [33], y la conductividad térmica cerca de la estequiométrica  $ZrC_{1-y}$  ( $y \sim 0$ ) es considerablemente mayor que en el SiC ( $20,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ °C}^{-1}$  versus  $8 \text{ Wm}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ ) [34]. El ZrC tiene punto de fusión más alto que el SiC, igual a 3540 °C correspondiente al de 45,5% en contenido de carbono (Figura 11 b) [35]. Algunos estudios también sugieren que el carburo de zirconio puede retener los productos de fisión mejor que el SiC [36]. Pruebas de irradiación de neutrones han mostrado menos daño por irradiación en  $ZrC_{1-y}$  no estequiométricos versus las composiciones cercanas a la estequiométrica (1:1) debido a los efectos de recombinación de átomos de carbono de la celda unidad con las vacancias [37]. Debido a estas propiedades ventajosas del carburo de zirconio en comparación con SiC, el ZrC ha sido considerado como una alternativa del SiC

en las partículas de combustible TRISO. Sin embargo, las propiedades del carburo de zirconio varían con la composición, por lo que es importante controlar y entender la relación molar de C/Zr.

El sistema cristalino de carburo de zirconio consiste de una celda cúbica unitaria de caras centradas con grupo espacial Fm-3m [38]. Un valor típico del parámetro de celda para el ZrC es 4,698 Å. Esto puede variar con la composición química, sin embargo, el parámetro de red no parece estar directa o indirectamente correlacionada con la relación molar C/Zr [39]. En informes anteriores en la literatura han registrado este comportamiento, pero con poca explicación. Okvistetal y cols. [40] sugieren una variación considerable del parámetro de celda del ZrC<sub>x</sub> debido a impurezas como el N, O y H, dichas variaciones son debido a las variaciones de la composición química, en ese mismo estudio se informó de un valor máximo del parámetro de celda de 4,701 Å para carburos de zirconio con composiciones químicas de ZrC<sub>x</sub>, donde  $x < 1$ . Naito y cols. [41] informaron de un hallazgo similar, y explicaron que el comportamiento se debe a un contaminante de oxígeno, otro artículo informó de la observación de los límites de grano debido a la presencia de un exceso de C que no se identifican en los patrones de difracción de rayos X [42]. Sin embargo, no se observó correlación entre el parámetro de red y la relación molar C/Zr.

Debido a que la sección eficaz de neutrones es baja para estos carburos (SiC y ZrC), así como también su estabilidad, pueden ser considerados como de blancos de transmutación [43].

## 1.7 Fabricación del carburo de zirconio

El ZrC ha sido producido por reacciones en fase sólida, a partir de soluciones basadas en precursores y a través de métodos de reacciones en fase vapor tales como CVD [44-46]. Diversas técnicas de fabricación pueden proporcionar muestras con diferentes características incluyendo la microestructura, composición química, las concentraciones y las especies de impurezas. Las variaciones en estas características pueden a menudo conducir a inclusiones de granos de fases secundarias o bordes de granos. Los siguientes son los factores importantes que afectan a las propiedades del material, y que deben ser evaluados cuidadosamente al considerar un método de fabricación particular del ZrC:

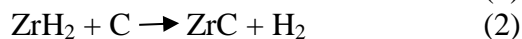
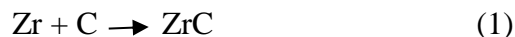
- Relación carbono-zirconio (la estequiometría del producto).
- Impurezas químicas.
- La presencia de fases secundarias, incluyendo las fases de límites de grano.
- El tamaño de grano, la morfología, la orientación y la textura.
- La porosidad y tamaño de poro, la distribución y morfología.
- Otras formas de defectos.

### 1.7.1 Fabricación en fase sólida

Uno de los métodos más comunes de fabricación a granel de ZrC implica una reducción del óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) con carbono. Sin embargo el proceso es bastante intensivo en términos de tiempo de proceso (de 16 - 24 h) y temperaturas (1800 - 2600 °C) [46-48].

La producción de manera satisfactoria de ZrC puro por esta vía a menudo implica ciclos de calentamiento repetidos. A menudo se ha informado que incluso después de varios ciclos de tratamiento, la pureza de la muestra puede no ser garantizada hasta que se alcancen condiciones casi de fusión. El impedimento principal parece ser la presencia de oxígeno a temperaturas por debajo de 1750 °C y la reacción del zirconio impuro con el carbono que resulta en la formación de fases intermedias de oxicarburo que hacen que el proceso de conversión sea más difícil de completar [27,28]. Siendo una reacción en estado sólido involucrando polvos, el grado de carbonización también depende del grado de

mezcla a microescala, de la superficie específica y la química superficial de los polvos reactantes. La reacción también requiere de un ambiente estrictamente controlado (vacío o gas inerte) para asegurar la pureza del producto final. Con la evolución de gas de monóxido de carbono, la velocidad de reacción se vuelve dependiente de su presión parcial, este es un proceso endotérmico con la reacción resumida por:



Se han reportado limitaciones en la sinterización de la reacción de tal combinación debido a que el producto debe alcanzar muy altas temperaturas y prever adecuada presión externa a suministrar para mantener las partículas de productos energéticos juntos durante la reacción. La densidad del producto final también se informa que dependerá de la relación molar Zr/C, la presión externa aplicada y la superficie específica de las partículas reaccionantes. Se hace notar que la reacción de combustión es enérgica y rápida, pudiendo resultar en explosión (y por lo tanto el colapso del material) en los casos en que los reactivos no se limitan debido a la presión externa. La presión externa/contención también es esencial para mantener el contacto entre las partículas de reactivo sin el cual la reacción no logra sostenerse. Al igual que en la reacción carbotérmica, la sinterización puede ser necesaria para obtener muestras con densidades, tamaño de granos y formas deseadas [49,50].

Las principales ventajas de este método son las escalas de tiempo de reacción reducida y la capacidad de producir relativamente ZrC puro. Sin embargo, a diferencia de la reducción carbotérmica, la naturaleza de la reacción de combinación (altamente exotérmica) y el tamaño del reactivo de zirconio (muy pirofórico y susceptible a la oxidación a temperatura ambiente a microescala) plantea problemas de manejo graves en la adopción de este método para la producción a granel de ZrC. El control de la estequiometría exacta del producto en este método será un reto que debe ser abordado.

### 1.7.2 Fabricación basada en solución

La literatura también informa de la producción de ZrC mediante técnicas de procesamiento basadas en soluciones [33-35]. Por ejemplo ZrC ha sido producido por reacciones de compuestos orgánicos que contienen soluciones de zirconio y carbono. Algunas de las soluciones empleadas incluyen, propóxido de zirconio, zirconio 2,4,-pentanodionato (ZPT) y butóxido de zirconio. Empleando soluciones precursoras de zirconio y carbono, facilitan el aumento de mezcla en una escala molecular que resulta en una reacción de difusión eficiente. El producto final se separa entonces del disolvente después de un extensivo secado y se somete a un tratamiento de calor para iniciar la reacción carbotérmica. Aunque este método aumenta la mezcla de los productos a nivel molecular, involucra etapas adicionales de secado (24 h) de la mezcla antes del tiempo de la reacción de reducción carbotérmica [51]. Sin embargo, debido a la escala fina de la mezcla implicada, el tiempo requerido reportado (6 h) para completar la actual reacción carbotérmica es más corto en comparación con el proceso de reducción carbotérmica convencional siguiendo la mezcla en estado sólido. Sin embargo, el proceso de mezclado basado en solución tiene la desventaja de la impureza de oxígeno residual. La producción de ZrC con diferente estequiometría se puede lograr mediante la variación de la proporción de los reactivos precursores.

### 1.7.3 Fabricación en fase de vapor

La producción de ZrC a través de las reacciones en fase de vapor ha sido el método más común aplicado en el recubrimiento de combustibles nucleares, donde el logro de la baja porosidad y la limitación de las

impurezas en el producto final son importantes. Con el punto de fusión del ZrC superior a 3477 °C, el recubrimiento tiene que ser depositado por deposición de vapor como CVD, evaporación o pulverización catódica física. En concreto, cuando se requiere un denso y uniforme revestimiento isotrópico en diminutos gránulos esféricos, el método CVD de lecho pulverizado por spray se ha empleado para las partículas de combustible recubiertas TRISO, este proceso de lecho fluidizado, típicamente proporciona revestimientos puros y homogéneos en las superficies de las partículas esféricas. Conceptualmente, el proceso de recubrimiento implica la conversión química del metal zirconio en haluro de zirconio haciendo pasar un gas de haluro sobre una esponja metálica de zirconio calentada. El haluro de zirconio gasificado a temperaturas relativamente bajas se hace reaccionar con un compuesto de hidrocarburo gaseoso tal como el metano (CH<sub>4</sub>). La reacción de sustitución entre estos dos reactivos produce ZrC gaseoso que se condensa sobre un sustrato adecuado. Haluros de zirconio como el tetra-cloruro de zirconio (ZrCl<sub>4</sub>), Tetra-Ioduro de Zirconio (ZrI<sub>4</sub>) [52,53] y el tetra-bromuro de zirconio (ZrBr<sub>4</sub>) [54,55] han sido ampliamente empleados como precursores gaseosos de ZrC. Las temperaturas de reacción habituales están en el rango de 1300 - 1500 °C. El proceso se puede resumir en:



En el uso directo de los haluros de zirconio como alimentación se han reportado que causan gran dificultad en el control de la tasa de suministro de vapor. Ogawa y cols. [56] desarrollaron un proceso de lecho por spray modificado, donde se suministra bromo líquido para formar una fuente inicial de Br<sub>2</sub> gaseoso, el cual reacciona con el Zirconio metálico produciendo ZrBr<sub>4</sub>. El proceso de bromuro proporciona exitosamente revestimientos de ZrC casi estequiométricos. La mayoría de los procesos actuales ZrC-CVD emplean un primer paso similar en la producción de haluro de zirconio para controlar la velocidad de reacción. Los estudios también han indicado que variando el flujo de metano e hidrógeno, se puede controlar la relación C/Zr del revestimiento. En comparación con los procesos de fabricación en base sólida y en solución, se ha demostrado que este método produce alta pureza de ZrC. La reacción se lleva a cabo en un ambiente inerte para evitar la inclusión del oxígeno y otras impurezas gaseosas. El ZrC depositado puede tratarse térmicamente para lograr densidades razonables, debido a la sinterización del material. Mediante la variación de la mezcla del gas de hidrocarburo (CH<sub>4</sub>) es posible controlar la estequiometría del ZrC.

#### 1.7.4 Fabricación por infiltración

En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica [57] o cerámica [58], es la infiltración con un líquido, vapor o metal fundido de un cuerpo compacto “verde” o parcialmente sinterizado. Esta técnica permite un mayor control de la distribución de las diferentes fases. Asumiendo que la porosidad del cuerpo inicial está uniformemente distribuida, la adición de la segunda fase se distribuirá homogéneamente en el cuerpo verde. Asimismo, la infiltración puede utilizarse como una técnica para modificar exclusivamente la superficie, para ello, el compacto verde debe estar en contacto con el infiltrante sólo el tiempo necesario para alcanzar una determinada profundidad de infiltración [22].

La técnica de infiltración es un proceso relativamente simple para fabricar materiales compuestos. En general, este proceso consiste en la fabricación de un cuerpo poroso, la infiltración de éste con el infiltrante adecuado y finalmente realizar el tratamiento térmico correspondiente para producir los procesos físico-químicos deseados, como son, la descomposición del infiltrante, reacción en estado sólido y densificación.

La presión capilar que se produce en el interior del cuerpo poroso por la presencia de un fluido es la fuerza impulsora para que se produzca la infiltración espontánea de dicho cuerpo. La velocidad de infiltración puede aumentarse aplicando una fuerza externa o una combinación adecuada de vacío y presión. El control de diferentes parámetros, incluyendo el tiempo de exposición del cuerpo poroso al infiltrante, permite que la técnica de infiltración se utilice como un método de modificación superficial o como medio para fabricar cuerpos multifásicos. Dado que el control que esta técnica permite sobre la profundidad y composición de la zona modificada, ofrece un amplio margen para fabricar materiales a medida.

El proceso de infiltración de un cuerpo poroso se describe generalmente a través del modelo de Washburn [59] para flujo de fluidos en un canal cilíndrico, según el cual la profundidad (d) que alcanza un infiltrante en un cuerpo poroso viene determinada por varios parámetros.

$$d = \left( \frac{\gamma \cdot r \cdot t \cdot \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Según este modelo, el proceso de infiltración será mejor para aquellos infiltrantes que posean alta tensión superficial ( $\gamma$ ), baja viscosidad ( $\eta$ ) y el ángulo de contacto ( $\Theta$ ) entre el infiltrante y el sólido. Los otros dos parámetros de esta ecuación son el tiempo de infiltración (t) y el radio de los poros (r). Estos son los factores que se deben tener en cuenta a la hora de elegir un determinado infiltrante.

En general, el proceso de infiltración de un cuerpo poroso es un proceso no estacionario. Cuando se infiltra un cuerpo poroso por inmersión completa dentro de un líquido, el frente de infiltración se encuentra en condiciones diferentes a las que se encuentra el líquido que pasa más tarde a través de los poros. Asimismo, los poros presentan formas y dimensiones diversas. El infiltrante fluye primero hacia los poros más grandes, ya que estos presentan menor resistencia al flujo. Los poros más estrechos, que requieren elevadas presiones para ser infiltrados, sólo se rellenan al final del proceso [60].

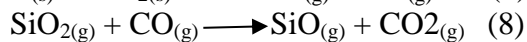
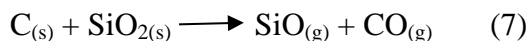
## 1.8 Mecanismo de la reacción de reducción y nitruración carbotérmica

La formación de las fases de carburo (por ejemplo SiC y ZrC) a partir del óxido de silicio o zirconio durante la reducción carbotérmica se suele representar mediante las siguientes reacciones generales:



El mecanismo y extensión de la formación de los productos finales (SiC o ZrC) durante la reducción carbotérmica del óxido de zirconio son más complejos que las reacciones anteriores, ya que dependen de las condiciones experimentales, la reacción del SiC y ZrC pueden consistir en una serie de reacciones sólido-sólido, sólido-gas y gas-gas [57,61,62].

Weimer y col. propusieron el mecanismo para la síntesis del SiC por reducción carbotérmica [63] el cual se muestra en la Figura 12.



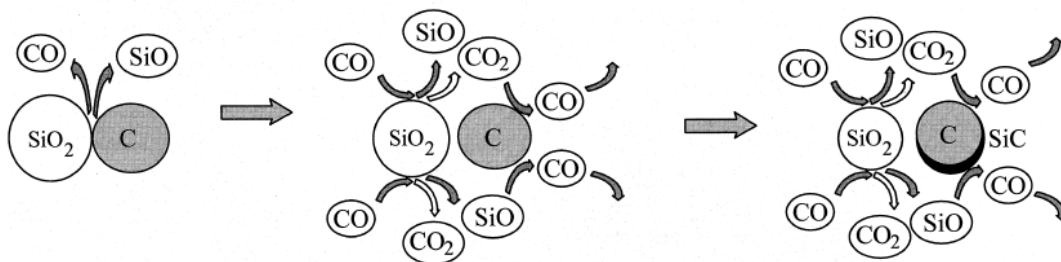
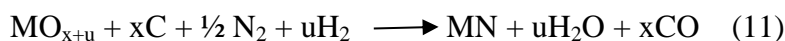


Figura 12. Esquema del mecanismo de la reacción de reducción carbotérmica del SiO<sub>2</sub> [64].

Por este mecanismo el SiO se forma inicialmente en los puntos de contacto de las partículas de carbono y óxido de silicio de acuerdo a la reacción (7). Es posible la destrucción de grupos funcionales conteniendo oxígeno en las superficies del carbono que también puede iniciar la reacción (8). Como resultado de ambas etapas de reacciones gaseosas de SiO formado como producto intermedio reacciona en la superficie de las partículas de carbono de acuerdo a la reacción (10). Como la capa de SiC crece, la superficie de reacción disminuye y da lugar a una disminución en la velocidad de reacción. Los cristalitas de SiC se parecen en tamaño y morfología a los cristalitas de carbono precursor antes del crecimiento del grano. Por lo tanto, la masa se transfiere principalmente desde el SiO<sub>2</sub> inicial a la partícula de carbono. El CO<sub>2</sub> formado por la reducción del SiO<sub>2</sub> a SiO se transforma en las superficies del carbono a CO (9).

En el caso de la nitruración carbotérmica, diferentes autores [59,60,65-69] han resumido las reacciones del dióxido de uranio o plutonio en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno, las cuales se pueden generalizar para óxidos metálicos de la siguiente forma:



El símbolo M se utiliza para un metal en general, x para la fracción molar de oxígeno y la letra u para una posible no estequiometría del óxido, los otros símbolos representan elementos. El mecanismo propuesto describe la reducción de un posible óxido metálico no estequiométrico, el óxido es reducido por el carbono a carbóxido, que a su vez este reacciona con cianuro de hidrógeno, obteniendo a partir de esta reacción secundaria un carbonitruro. Adicionalmente, el óxido reacciona ya sea con una mezcla de carbono y nitrógeno o con cianuro de hidrógeno obteniendo carbonitruro, éste es reducido a nitruro en un siguiente paso. De esto se puede concluir que una incompleta reacción da lugar fases de óxido, nitruro, carbóxido y carbonitruro. Además el carbóxido podría reducirse a carburo.

## 1.9 Objetivos de la Tesis

Los objetivos de esta tesis es desarrollar cerámicos refractarios de zirconio (carburos/nitruros/óxidos) con una porosidad controlada y en forma de esferas, alrededor de 500  $\mu\text{m}$  aptas para su uso como blancos en el proceso de producción de Mo-99 por fisión y potencialmente con otras aplicaciones al final del ciclo de combustibles nucleares avanzados.

- 1) Evaluar distintas estrategias para la síntesis de los refractarios utilizando poliacrilonitrilo como moldeante y fuente de carbono y distintos precursores de zirconio.
- 2) Investigar las propiedades de adsorción de los cerámicos porosos.

## **CAPITULO 2. Materiales, métodos, instalación experimental y técnicas instrumentales**

Este proyecto se llevó a cabo en las instalaciones químicas y radioquímicas de la Gerencia Química y el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR) en el predio del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se prepararon materiales por química blanda y posterior caracterización estructural y micro-estructural de los mismos.

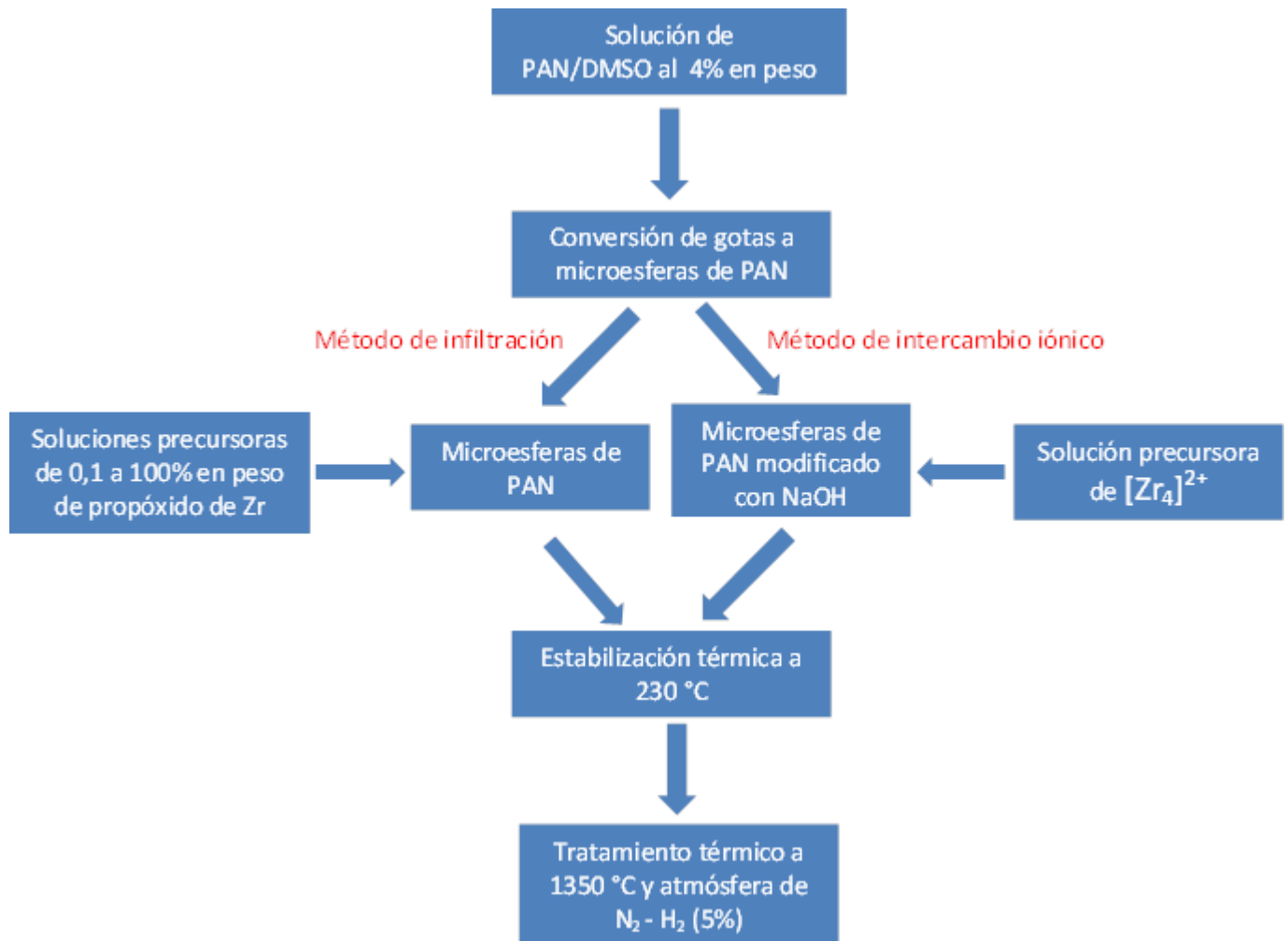
### **2.1 Reactivos**

El Dimetilsulfóxido (DMSO) anhidro, propóxido de zirconio (IV) (70% en peso disuelto en n-propanol),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (> 98%),  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  (> 99,5%),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (> 99,5%),  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (> 99,5%),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (> 99,5%),  $CsNO_3$  (99,999%) y  $Sr(NO_3)_2$  (99,995%) fueron provistos por Sigma Aldrich. Por medio del Departamento de Analítica se obtuvo  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  disuelto en 0,01M de ácido nítrico. El ácido nítrico 69% grado analítico y el hidróxido de sodio de grado analítico (99%) se consiguió mediante Merc. Tanto el etanol anhidro que fue provisto por Anedra y el poliacrilonitrilo (PAN) en polvo de grado son de grado técnico. Agua ultra pura (18,2 M $\Omega$ .cm) se consiguió mediante un sistema purificador Sartorius Stedim biotech. El forming gas compuesto por 5% en volumen de  $H_2$  balanceado con 95% de  $N_2$  y con impurezas de  $O_2$  y  $H_2O$  inferiores a 15 ppm fue provisto por Indura, Argentina.

### **2.2 Síntesis de los materiales**

Los reactivos que se utilizaron para las síntesis de los materiales estudiados en el presente trabajo, fueron de elevada pureza y se utilizaron sin purificación adicional.

El Esquema 1 presenta un diagrama de bloques indicando las diferentes etapas de fabricación de partículas porosas como matrices inertes. Las síntesis parten con la generación de esferas de poliacrilonitrilo y para incorporar el zirconio se utilizaron dos métodos, un método de infiltración utilizando soluciones que varían entre 0,1 y 100% en peso de propóxido de zirconio en etanol, y un método de intercambio iónico entre el poliacrilonitrilo modificado con NaOH y una solución que contiene la especie iónica tetramérica del zirconio. Luego de la incorporación del zirconio en el poliacrilonitrilo finalmente se realiza un tratamiento térmico de estabilización a 230 °C, seguido de un tratamiento a 1350 °C en atmósfera de  $N_2 - H_2$  (5%). En los capítulos 3 y 4 se presentan las condiciones de síntesis para cada caso particular. En la tabla 3 se resume los procedimientos utilizados para preparar los materiales utilizados en los capítulos 3 y 4.



Esquema 1. Resumen de las dos vías de fabricación de matrices inertes de zirconio mediante el método de infiltración e intercambio iónico.

Material	Precursores	Procedimiento de preparación
PAN	Poliacrilonitrilo Dimetilsulfóxido	1. disolución al 4% en peso de PAN en dimetilsulfóxido. 2. Precipitación de esferas de PAN en baño de agua. 3. Lavado y secado a 60 °C de las esferas de PAN.
CZrC <sub>x</sub> -0,1 a CZrC <sub>x</sub> -94	Poliacrilonitrilo Propóxido de zirconio Etanol Acetilacetona	1. Preparación de solución infiltrante de zirconio disolviendo el propóxido de zirconio con etanol y acetilacetona. 2. Infiltración de las esferas de PAN con las soluciones infiltrantes de zirconio. 3. Estabilización térmica en aire a 230 °C durante 3 h con rampa de calentamiento de 1 °C. 4. Tratamiento térmico a 1350 °C durante 24 h en atmósfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (5%) y rampa de calentamiento de 2 °C/min.
CZrC <sub>x</sub> -100	Poliacrilonitrilo Propóxido de zirconio	1. Infiltración las esferas de PAN con propóxido de zirconio. 2. Estabilización térmica en aire a 230 °C durante 3 h con rampa de calentamiento de 1 °C. 3. Tratamiento térmico a 1350 °C durante 24 h en atmósfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (5%) y utilizando rampas de calentamiento de 2 °C/min y 1 °C/min.
CZrC <sub>x</sub> -IX	Poliacrilonitrilo Cloruro de zirconilo Hidróxido de sodio Ácido nítrico	1. Modificación química del PAN con solución al 20% de NaOH. 2. Lavado con agua de las esferas de PAN modificado. 3. Sorción de la especie catiónica tetrámera de zirconio en las esferas modificadas de PAN en 1M de HNO <sub>3</sub> . 4. Lavado con agua y secado a 60 °C. 5. Estabilización térmica en aire a 230 °C durante 3 h con rampa de calentamiento de 1 °C. 6. Tratamiento térmico a 1350 °C durante 24 h en atmósfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (5%) y utilizando rampas de calentamiento de 2 °C/min.
C-PAN	Poliacrilonitrilo	Tratamiento térmico de esferas de PAN a 1350 °C durante 24 h en atmósfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (5%) y utilizando rampas de calentamiento de 1 °C/min
ZrO <sub>2</sub>	CZrC <sub>x</sub> -100	Oxidación térmica en aire de esferas de CZrC <sub>x</sub> -100 a 800 °C durante 3 h con rampa de calentamiento de 5 °C/min.
N- ZrO <sub>2</sub>	Propóxido de zirconio	1. Hidrólisis del propóxido de zirconio con agua para la obtención de ZrO <sub>2</sub> . 2. Filtrado del ZrO <sub>2</sub> sólido. 3. Tratamiento térmico del ZrO <sub>2</sub> obtenido a 1350 °C durante 24 h en atmósfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (5%) y utilizando rampas de calentamiento de 1 °C/min

Tabla 3. Resumen de los materiales precursores y principales procedimientos para la síntesis de los diferentes cerámicos obtenidos.

## 2.2 Equipos empleados durante la preparación de las muestras activas o inactivas

### 2.2.1 Sistema de formación de esferas de PAN

En la Figura 13 se muestra el sistema para producir las esferas utilizadas para el presente trabajo. El sistema es útil para controlar el tamaño medio de las esferas y satisface los requisitos en la preparación a gran escala del material adsorbente. El líquido de PAN disuelto en DMSO (4% p/p) fluye con una alta velocidad a través de una boquilla con la finalidad de obtener un chorro sólido mediante una bomba de

jeringa (Cole - Parmer) garantizando la entrega de volumen con alta exactitud y un flujo constante. Directamente debajo de la boquilla de alimentación del chorro líquido se corta en segmentos cilíndricos por una herramienta de corte giratoria de pequeños alambres fijos en un soporte circular, que impulsados por la tensión superficial, los segmentos de corte cilíndricos forman pelotas esféricas que caen por gravedad a un baño de precipitación donde finalmente se pueden recoger.

Este proceso de generación de esferas se basa en el impacto del alambre de corte de chorro del líquido, este impacto conduce al corte junto con una pérdida de corte, que en una primera aproximación puede ser considerado como un segmento cilíndrico con la altura del diámetro del alambre de corte Este segmento es empujado para afuera del chorro, arrojado a un lado, donde puede ser recogido y reciclado. Dado que solo por el corte mecánico y la posterior conformación de la esfera impulsada por la tensión superficial son responsables de la generación de la esfera de PAN, la viscosidad del fluido tiene influencia directa en la capacidad de la bomba de jeringa [70].

Con el objetivo de producir esferas del mismo tamaño, la herramienta de corte debe tener los alambres igualmente distanciados y circularmente estabilizados (como se muestra en la Figura 13 c).

El tamaño de las esferas se puede ajustar en función del diámetro de la boquilla de alimentación, la tasa de flujo a través de la boquilla, el número de alambres de corte y la velocidad de rotación de la herramienta de corte. Con el fin de obtener esferas de PAN distribuidas estrechamente hay que mantener un flujo constante a través de la bomba de jeringa y una velocidad de rotación uniforme de la herramienta de corte el cual se consigue con un agitador superior marca VELP SCIENTIFICA.

Otro requisito es la formación de un chorro sólido del PAN disuelto, esta longitud depende de la viscosidad y la velocidad del fluido. Para garantizar un chorro perfectamente sólido en el punto donde se corta por los alambres, la herramienta de corte debe estar a unos pocos milímetros de la salida de la boquilla (Figura 13 c).



Figura 13. (a) Sistema de producción de esferas de PAN, (b y c) disco circular de corte con 16 alambres de acero inoxidable (diámetro del alambre 63  $\mu\text{m}$ ).

## **2.2.2 Horno de estabilización**

Se utilizó un horno eléctrico con programador de la firma ORL (modelo DH), con control de temperatura PID y rampas de temperatura, temperatura máxima de trabajo igual a 1100 °C.

## **2.2.3 Horno tubular de reducción carbotérmica**

Se utilizó un horno eléctrico tubular marca Bofurnace con programador de la firma MTI Corporation (modelo GSL1600X), las principales características son: horno de carga horizontal, temperatura máxima de trabajo: 1600 °C, máxima rampa de temperatura de 5 °C/min por encima de 1200 °C, atmósferas posibles dentro de la zona útil: oxidante o reductor e indicación de la temperatura nominal de funcionamiento y de la temperatura de trabajo máxima.

## **2.3 Técnicas de caracterización analítica**

### **2.3.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF)**

Se utilizó el espectrómetro de Rayos X S2 PICOFOX Marca BRUKER con fuente de molibdeno, cuyo límite de detección es en el rango de ppb, funciona bajo el principio de rayos-X de fluorescencia y el principio de reflexión total del rayo, lo cual permite realizar mediciones en muestras principalmente líquidas [71]. Polvos y sólidos también se pueden medir con ciertas condiciones. Dentro del equipo se genera un haz de rayos-X que es dirigido a la muestra el cual es totalmente reflejado. El reflejo del haz se ve afectado por las características de fluorescencia de la muestra, la cual es medida en un detector de rayos-X de energía dispersa permitiendo determinar de acuerdo al reflejo, las concentraciones de diferentes compuestos.

Se realizó análisis de adsorción cuantitativo de las soluciones conteniendo los elementos U, Ce, Gd, Eu, Sr y Cs en contacto con los materiales sintetizados, y la concentración de Zr intercambiado iónicamente con el PAN modificado. Las muestras fueron preparadas para su medición por medio del método de secado de gota. Este método consiste en la deposición de un pequeño volumen de la muestra solución (en este caso, volúmenes de 10 µL) por medio de una micropipeta sobre un reflector de cuarzo de 30 mm de diámetro y secado en estufa de vacío a 40 °C. Los portamuestras con los residuos de muestras resultantes luego de evaporar la parte líquida de la solución, son depositados en la entrada analizadora del espectrómetro TXRF PICOFOX. En el proceso de medición las muestras son irradiadas por un tiempo de 600 segundos, y un reporte de las cuentas detectadas por el detector canal a canal es obtenido para su procesamiento por el software interno. Una de las principales ventajas de la técnica TXRF es su rapidez y conveniencia.

### **2.3.2 Espectrómetro de emisión óptico por plasma inductivo (ICP-OES)**

El análisis por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP - OES) es una técnica analítica comúnmente empleada para el estudio de la composición de materiales nucleares. Además, su alta sensibilidad permite analizar muestras muy diluidas (en el caso de muestras líquidas), lo que reduce enormemente el riesgo de radiación para el operador en comparación con otras técnicas de análisis químico que habitualmente se utilizan en el campo nuclear. El instrumento empleado para medir Molibdeno es un equipo marca modelo Perkin - Elmer Optima 3100 XL UV, axial.

## **2.4 Técnicas de caracterización microestructural**

### **2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Ofrece estudios de morfología y análisis elemental (cualitativo y semicuantitativo) por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) a superficies de muestras sólidas.

Se examinaron la morfología y estequiometría de las muestras usando un microscopio electrónico de barrido modelo EFI Inspect F50. El microscopio está equipado con una fuente tipo emisor de campo y un sistema de análisis de rayos X con dispersión de energía de marca AMETEK - EDAX. El instrumento está equipado con detectores tanto de electrones secundarios como de electrones retrodifundidos.

### **2.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)**

Las imágenes se obtuvieron con un equipo Philips CM 200, con cañón de electrones termoiónico con filamento de LaB<sub>6</sub>, con posibilidad de voltajes de aceleración entre 20 y 200 KV, el equipo tiene incorporado un equipo EDAX Génesis - 4000. Resolución en modo TEM entre puntos 0,24 nm y entre líneas 0,14 nm con rangos de aumento entre x25 hasta x1100000, nivel de vacío en la columna de  $2,7 \times 10^{-5}$  Pa. Las muestras se obtuvieron depositando el polvo sobre grillas FORMVAR. Con este equipo también se realizaron análisis por espectroscopia dispersiva en energía (EDS), ya que el microscopio posee un EDAX.

### **2.4.3 Difracción de rayos X (XRD)**

Los ensayos fueron realizados en un equipo de difracción de rayos X con un difractómetro modelo Panalytical Empyrean equipado con un detector de estado sólido PIXcel<sup>3D</sup> con el goniómetro funcionando en modo  $\theta/\theta$ . La radiación de cobre ( $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) se empleó para todos los experimentos realizados en este trabajo. Las muestras se analizaron, entre los ángulos de difracción  $8 < \theta < 90$ , utilizando un modelo de barrido por paso (step-scanning mode). Mediante el programa de cálculo HighScore Plus se llevó a cabo el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos y el parámetro de celda por el método Rietveld implementado dentro de HighScore Plus. La determinación de los tamaños de cristalinos se determinó con el método Scherrer también implementado dentro de HighScore Plus. Los difractogramas de rayos X a altas temperaturas se han obtenido utilizando una cámara de temperatura Anton-Paar HTK16N, montada sobre el mismo difractómetro (Figura 15).



Figura 15. Cámara de temperatura Anton-Paar para ensayos de HTXRD.

Para determinar (refinar) las estructuras cristalinas de los materiales estudiados se ha utilizado el método Rietveld. En este método, se utilizan un modelo inicial de la estructura cristalina (grupo espacial y posiciones atómicas aproximadas) y de los parámetros experimentales (factor de escala, forma de picos de difracción) para calcular un perfil de difracción simulado.

Los perfiles simulados se comparan con los perfiles obtenidos experimentalmente y mediante aproximaciones sucesivas se intentan encontrar los parámetros estructurales y experimentales que resultan en el mejor acuerdo posible entre los perfiles observado y calculado.

Para el refinamiento Rietveld de las estructuras se ajustan líneas de difracción de todos los patrones (con la geometría Bragg-Brentano) con funciones polinómicas utilizando entre 6 y 15 parámetros de refinamiento para tratar de corregir el fondo continuo, los parámetros de celda ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ), el ancho, la asimetría, coordenadas atómicas, parámetros térmicos isotrópicos, los sitios de ocupancia y los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  para el cálculo del ancho total a la mitad del máximo (FWHM), la forma de los picos de difracción se ha aproximado mediante una función del tipo Pseudo-Voigt. El refinamiento de los patrones se realizó en la región  $2\theta$  comprendida entre  $8$  y  $80^\circ$ .

El tamaño de los cristales de las fases de  $ZrO_xC_yN_z$  se determinaron a partir del plano de reflexión (111) de la fase cúbica cristalina y el ancho del pico ( $\text{\AA}$ ) respectivamente, determinados a partir del ajuste de los patrones de reflexión y utilizando un estándar de silicio por medio del método de Scherrer.

#### 2.4.4 Análisis termogravimétrico - Análisis térmico diferencial

La termogravimetría (TGA) se define como la técnica que mide la masa de una sustancia en función de la temperatura y el tiempo mientras está sujeta a un control de temperatura programado.

En el análisis térmico diferencial (DTA) se observa el calor adsorbido y desprendido por un sistema químico midiendo la diferencia de temperatura entre el sistema y un compuesto inerte de referencia, determinando la temperatura a la que tienen lugar los fenómenos endotérmicos o exotérmicos que experimenta la muestra.

Para la realización de estos ensayos se utilizó un equipo de medición simulatánea TGA/DSC de la marca TA Instruments modelo SDT Q600 V22.9 Build 20 con controlador de atmósfera gaseosa.

## 2.4.5 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron adquiridos con un espectrómetro LabRAM Horiba Jobin Yvon, equipado con doble monocromador, utilizando una fuente láser de Argón (con longitud de onda de 514,5 nm) y detector CCD. Se adquirió un espectro gamma de las muestras utilizando detectores gamma de Germanio de alta pureza.

## 2.4.6 Adsorción de N<sub>2</sub>

En esta tesis se empleó el análisis de BET, BJH y t-Plot para el análisis del poro y volumen de los poros de los cerámicos sintetizados. Se determinó el área superficial por el método BET [72], este análisis proporciona la evaluación del área superficial específica de materiales por adsorción de múltiples capas de nitrógeno como función de la presión relativa utilizando el analizador automático ASAP 2420 de Micrometrics. La técnica abarca evaluaciones del área externa y área de poro para determinar el área superficial específica total. El análisis BJH [73] se puede emplear también para determinar el área y volumen específico poroso utilizando técnicas de adsorción y desorción, esta técnica caracteriza la distribución de tamaños de poros independientemente del área externa debido al tamaño de las partículas de la muestra. A partir de la curva t-plot [74] se puede obtener el área superficial externa, este método se basa en la comparación de las isothermas de adsorción con isoterma tipo IV de carbono negro como estándar.

## Abreviaturas utilizadas en este trabajo

PAN: Poliacrilonitrilo.

DMSO: Dimetilsulfóxido.

CZrC<sub>x</sub>-f: Compuestos de carbono – carburo de zirconio.

ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>: Oxicarbonitruro de zirconio.

ZrN<sub>y</sub>O<sub>z</sub>: Oxinitruro de zirconio.

C-PAN: Carbono derivado de la pirolisis del PAN.

N-ZrO<sub>2</sub>: Oxicarbonitruro de zirconio derivado de la nitruración carbotérmica del ZrO<sub>2</sub>.

t- ZrO<sub>2</sub>: Fase tetragonal del óxido de zirconio.

m- ZrO<sub>2</sub>: Fase monoclinica del óxido de zirconio.

c- ZrO<sub>2</sub>: Fase cúbica del óxido de zirconio.

IMF: Combustible de matriz inerte.

AM: Actínidos menores.

# CAPITULO 3. Fabricación de matrices inertes por infiltración

## 3.1 General

En la literatura se describen varios métodos para obtener cerámicos con distintas porosidades y morfologías que utilizan como moldeantes polímeros orgánicos. Con respecto a esta tesis el trabajo más relevante es el de Scales y cols. [43] donde reportaron el uso del poli(acrilonitrilo) (PAN) para generar esferas porosas de ZrC.

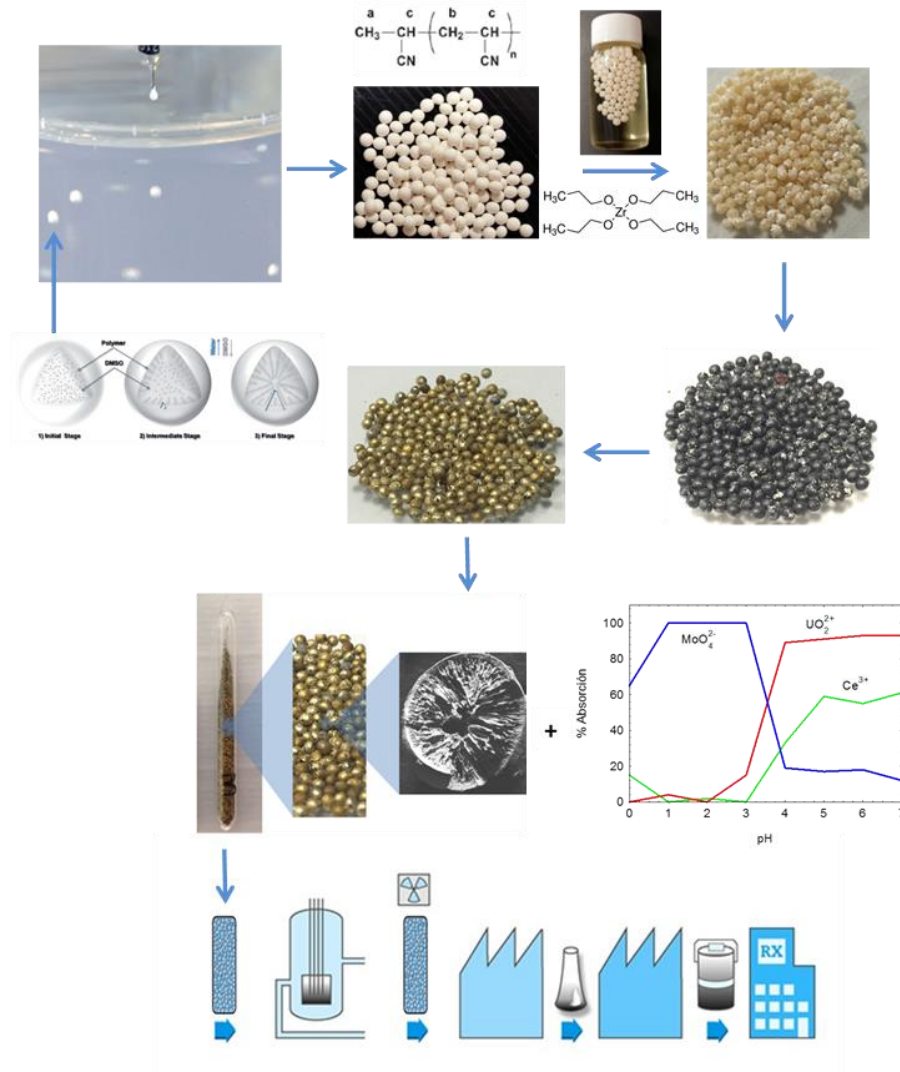


Figura 16. Esquema del Proceso de obtención de CZrCx-f por el método de infiltración.

Las microesferas porosas se consideran relevantes para muchas aplicaciones, por su geometría y porosidad bien definida. Cada partícula al ser altamente porosa da lugar a grandes áreas superficiales, haciendo que el uso de estas esferas sea bastante simple en comparación con los materiales en forma de polvo. Estas consideraciones geométricas son especialmente relevantes para operaciones por lotes. Por ejemplo, esferas de óxido de uranio se han considerado como una alternativa a los polvos en la

producción nuclear, ya que minimizan la cantidad de propagación de polvos radiactivo en el medio ambiente durante el almacenamiento, la manipulación y la sinterización [75].

En la Figura 16 se muestra el esquema del proceso por infiltración para la obtención de las matrices inertes, el cual consiste primeramente en la generación de las microesferas de poliacrilonitrilo que actúa como fuente de carbono y proporciona el molde microesférico poroso. Luego las esferas se ponen en contacto con infiltrantes de propóxido de zirconio y soluciones del propóxido de zirconio modificado con acetilacetona, seguido de la infiltración se realizan tratamientos térmicos. Una vez obtenida la matriz cerámica la estrategia es incorporar con U-235 en modo de columna de adsorción de lecho fijo, seguido de la irradiación para generar Mo-99. Luego de la irradiación el Mo-99 se extrae químicamente sin disolver la matriz para su uso en hospitales, el Mo-99 se deriva a los llamados generadores de Mo-99/Tc-99m donde el Mo-99 decae a Tc-99m y éste se eluye en los hospitales.

## 3.2 Formación de microesferas de PAN

### 3.2.1 Generalidades del PAN

El PAN es ampliamente utilizado en la fabricación de materiales de carbono, tales como fibras y microesferas en ciencia de materiales. Exhibe buenas propiedades, tales como la antioxidación, estabilidad química, la antisepsia, etc. Como resultado, materiales de carbono porosos basados en PAN exhiben excelentes características, por ejemplo, alta área específica superficial, inercia química, buena estabilidad mecánica, eléctrica y conductividad térmica, que no podría ser sustituido por otros materiales, es ampliamente utilizado en la adsorción, catálisis, electroquímica y muchos otros campos.

El PAN sólo se disuelve en (1) disolventes orgánicos polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetil sulfóxido, sulfolano, carbonato de etileno, y N-metil-pirrolidona, (2) ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado, y (3) soluciones acuosas concentradas de sales inorgánicas, tales como bromuro de litio, tiocianato de sodio, y cloruro de zinc.

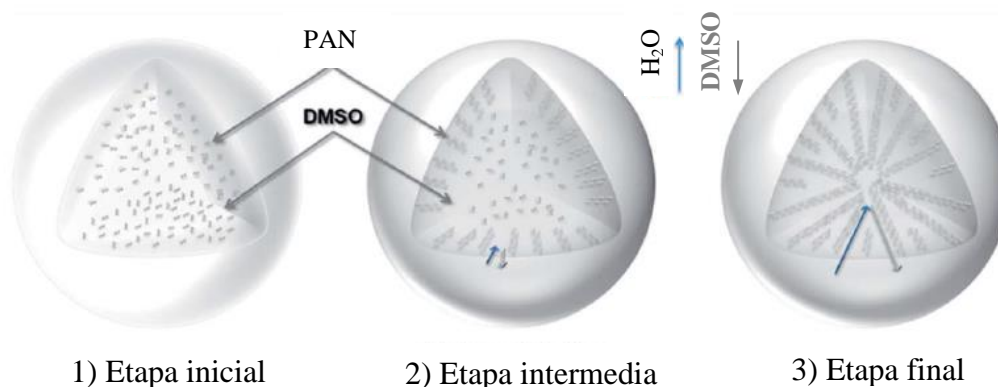


Figura 17. Esquema del proceso de intercambio de solventes en la formación del polímero esférico: (1) etapa inicial: el polímero está disuelto en la gota de DMSO; (2) estado intermedio: el intercambio de solventes ( $\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) y la formación de canales alineados cerca de la superficie; (3) etapa final: progreso del intercambio de solvente y la formación de largos canales y centro hueco [76].

Debido a que el dimetil sulfóxido (DMSO) es altamente miscible en agua y a los gradientes de concentración de DMSO y agua en las esferas y en el baño de agua, el DMSO tiende a difundirse desde

la esfera al baño de agua, y viceversa. Como el polímero tiene una baja solubilidad en agua, las cadenas del polímero tienden a particionar o “precipitar” con el agua intercambiada.

Como se aprecia en la Figura 16 el proceso de intercambio se inicia con una gota esférica de solución de polímero. Al principio, los gradientes de concentración son empinados a través de los solventes o de la superficie de la esfera, lo que conduce a densos sitios (o “núcleos”) de precipitados del polímero. La difusión radial de los disolventes de intercambio genera canales de flujos radiales, que se convierten en los canales porosos en una etapa posterior. A medida que el intercambio continúa, los polímeros particionados en la zona superficial restringen la tasa de intercambio de disolvente aún más hacia el centro. Este proceso, permite, gradualmente que más polímeros se agrupen, impulsado por la reducción en la energía superficial, dando lugar a cada vez más grandes canales porosos en la región interior. Hacia el final del proceso, hay relativamente menos polímero en la región del núcleo, que se convierte en hueco sobre la eliminación del disolvente [76].

### 3.2.2 Preparación de la solución alimento

Se preparó una solución homogénea de 4% en peso de poliacrilonitrilo (PAN) disolviendo 40 g de PAN en 960 g de dimetilsulfóxido (DMSO) a 40 °C y con agitación durante 16 h.

### 3.2.3 Formación de las esferas de PAN

La solución de PAN y DMSO se introdujo en un equipo simple de generación de gotas automático (Figura 13) usando jeringas TERUMO de 30 cm<sup>3</sup> y agujas calibre 21. La solución se bombea con un caudal de 5 ml/min a través de la herramienta de corte con velocidad igual a 1000 rpm, el cual genera segmentos que caen por gravedad a un baño de agua, formando microesferas precipitadas.

Las microesferas de PAN fueron lavadas vigorosamente con agua desionizada y secadas en estufa a 60 °C hasta peso constante.

## 3.3 Procesamiento por infiltración

### 3.3.1 Selección del infiltrante

El precursor de zirconio consiste en una solución de propóxido de zirconio/propanol, 70% en peso de  $Zr(OC_3H_7)_4$  en propanol. El propóxido de zirconio es un sólido sensible a la humedad, esto significa que las reacciones de hidrólisis se producen cuando el propóxido se expone al agua. La elección de este precursor se basa en el precio, peso molecular relativamente bajo (327,62 g/mol), y la solubilidad en diversos disolventes considerados.

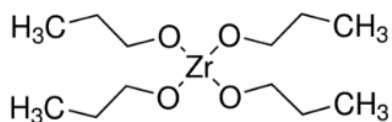


Figura 18. Molécula de propóxido de zirconio.

Se adiciona acetilacetona (2,4-pentanodiona) a las soluciones infiltrantes de etanol y propóxido de zirconio para reducir la tendencia del propóxido de zirconio a hidrolizar como resultado de la exposición al vapor de agua atmosférico. Obteniendo el 2,4-pentanodionato de zirconio, también conocido como tetra-pentanodionato de zirconio o acetilacetona de zirconio. La elección de este precursor se basó en su bajo peso molecular, su solubilidad en los disolventes considerados y por ser un material sólido menos sensible a la humedad en comparación con el propóxido de zirconio.

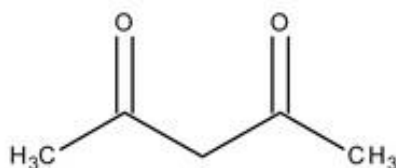


Figura 19. Molécula de 2,4-pentanodiona.

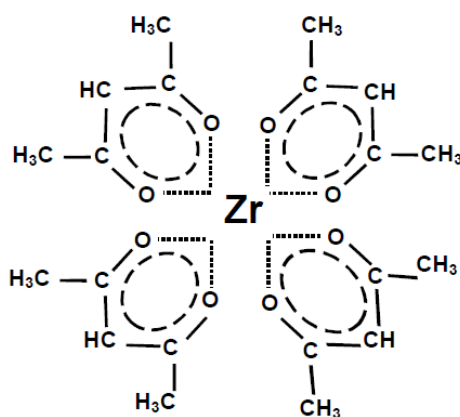


Figura 20. Molécula de 2,4-pentanodionato de zirconio.

### 3.3.2 Preparación de las soluciones infiltrantes

La concentración del zirconio en la solución infiltrante es uno de los parámetros que determinarán las características finales del producto. Las soluciones infiltrantes se prepararon disolviendo el propóxido de zirconio y acetilacetona en etanol. En la Tabla 4 se reúnen los materiales preparados en la presente tesis, detallando las relaciones molares del etanol y acetilacetona respecto del propóxido de zirconio en cada solución infiltrante. Con el fin de identificar fácilmente cada una de las muestras preparadas se ha elegido una nomenclatura general CZrC<sub>x</sub>-f refiriendo a materiales carbono - carburo de zirconio, donde C representa el carbono (grafito), ZrC<sub>x</sub> el carburo subestequiométrico y se asignó un número a cada una (f), el cual indica el porcentaje de propóxido de zirconio en la disolución infiltrante. Desde 0,1 para la disolución más diluida a 100 para la disolución más concentrada.

Muestra	Acetilacetona/Propóxido de Zirconio	Etanol/Propóxido de Zirconio
CZrC <sub>x</sub> -0,1	0,68	6803,79
CZrC <sub>x</sub> -0,5	0,61	1355,31
CZrC <sub>x</sub> -1	0,66	674,24
CZrC <sub>x</sub> -5	0,66	129,40
CZrC <sub>x</sub> -10	0,66	61,29
CZrC <sub>x</sub> -23	0,66	20,43
CZrC <sub>x</sub> -50	0,66	6,81
CZrC <sub>x</sub> -68	0,66	1,47
CZrC <sub>x</sub> -83	0,60	sin Etanol
CZrC <sub>x</sub> -94	0,20	sin Etanol
CZrC <sub>x</sub> -100	sólo propóxido de zirconio	

Tabla 4. Relaciones molares de acetilacetona/propóxido de zirconio y etanol/propóxido de zirconio utilizadas en las soluciones infiltrantes.

### 3.3.3 Procedimiento de infiltración

Antes de dejar en contacto las esferas de PAN con las soluciones infiltrantes de zirconio, se secaron en el horno a vacío a 60 °C hasta peso constante (alrededor de 16 horas) y se dejan infiltrando con las soluciones precursoras de zirconio listadas en la tabla 3 a 40 °C durante 96 horas. Luego se separaron las esferas del excedente infiltrante por decantación y se colocan en el crisol de grafito para su tratamiento térmico.

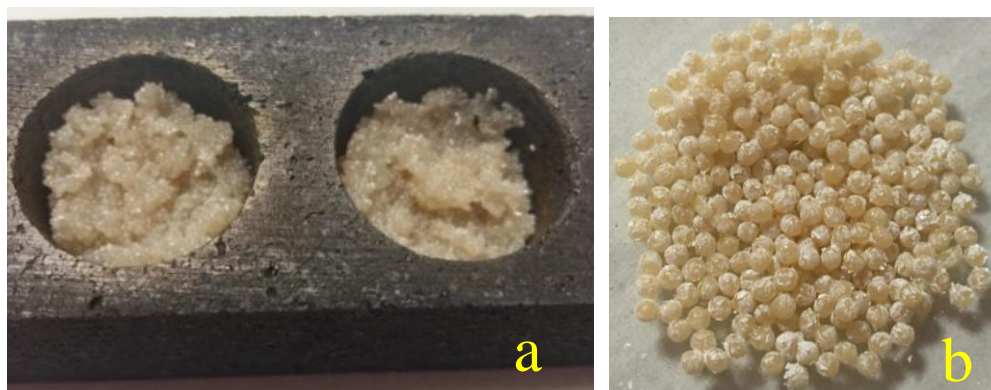


Figura 21. (a) Imagen de las esferas de PAN impregnadas con propóxido de zirconio en crisol de grafito y (b) sin crisol y de mayor diámetro.

El uso del precursor organometálico en la preparación y el procesamiento de estos materiales pueden ofrecer utilidad en el control de sus microestructuras debido a que es posible la buena uniformidad de mezclado de las fases [77].

### 3.4 Tratamiento térmico de estabilización

Las esferas de PAN impregnadas con las soluciones precursoras de zirconio fueron estabilizadas por oxidación [78] tratándolas térmicamente en aire a 230 °C durante 3 horas en la mufla con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Esta pre-oxidación o estabilización térmica a baja temperatura se realiza para transformar los precursores en carbono y óxido de zirconio antes de someter a las muestras a la reducción carbotérmica y dar una mezcla íntima de carbono y zirconio por descomposición térmica y también para evitar que la esfera se funda en el posterior proceso de carbonización y adquirir estabilidad dimensional [79].



Figura 22. (a) Imagen de las esferas precursoras de óxido de zirconio y carbono en crisol de grafito y (b) esferas de mayor diámetro y sin crisol de grafito, obtenidas luego de la estabilización por oxidación.

### 3.5 Reacción de reducción carbotérmica

La rampa de calentamiento se considera un factor importante para determinar la estructura fina de muchos materiales carbonosos. Los cambios en la rampa de calentamiento resultarán en cambios relativos de la cinética de los procesos que tienen lugar a temperaturas elevadas. En general, las velocidades de calentamiento más bajas permiten que las moléculas dentro de la estructura se orienten, condensen y se descompongan con suavidad, lo que resulta en la formación de una estructura homogénea. Las muestras pre-oxidadas fueron tratadas térmicamente en un horno tubular con una velocidad de 2 °C/min y con el fin de comprobar la influencia de la velocidad de calentamiento en la síntesis se utilizó también una rampa de 1 °C/min hasta alcanzar una temperatura de reducción carbotérmica a 1350 °C, seguido de un calentamiento isotérmico a 1350 °C durante 24 horas bajo una atmósfera reductora de forming gas (5 % de H<sub>2</sub> balanceado con N<sub>2</sub> conteniendo residuos de O<sub>2</sub> < 15 ppm y H<sub>2</sub>O < 15 ppm) contenidas en un crisol con tapa de grafito el cual proporciona un ambiente de carburización favoreciendo la reducción carbotérmica. Para el enfriamiento, se programó el horno tubular a una velocidad de 65 °C/min bajo la atmósfera reductora, cuando las muestras alcanzaron la temperatura ambiente (alrededor de 24 horas luego de finalizado el programa de calentamiento del horno) fueron retiradas del horno para su caracterización.



Figura 23. Imagen de las esferas obtenidas luego de la reacción de reducción carbotérmica a 1350 °C, (a) con crisol de grafito y (b) sin crisol de grafito y de mayor diámetro.

El uso de esta vía de síntesis produce una disminución relativa en la temperatura de reducción carbotérmica en comparación con otras vías más convencionales (ejemplo proceso Acheson), los cuales la conversión se realiza a temperaturas alrededor de los 2000 °C. Esta diferencia se puede atribuir a la intimidad molecular de la mezcla  $ZrO_2/C$ , en este caso la reacción no está limitada por los procesos difusionales de las especies en estado sólido como en el caso del proceso Acheson [80].

También se pirolizó en atmósfera de  $N_2 - H_2$  5% solamente el PAN para la obtención de carbono (C-PAN) y el óxido de zirconio amorfo (N- $Zr_2O$ ) obtenido a partir de la hidrólisis del propóxido de zirconio para evaluar los efectos que tienen estos precursores en las siguientes caracterizaciones de los  $CZrC_x-f$  obtenidos.

Es posible nitrurar al óxido de zirconio directamente a temperaturas aproximadas a los 1400 °C en una atmósfera de nitrógeno utilizando un horno de grafito a resistencias para el calentamiento [81-84]. El resultado de este proceso es una mezcla de óxido de zirconio monoclinico ( $m-ZrO_2$ ) con fases cristalinas fcc tipo  $\beta$  (oxinitruros de zirconio) y fases tipo fcc del sistema “ $ZrC-ZrN-ZrO$ ”, las cuales se reportaron observadas en todas las partes de la muestra que tuvieron contacto directo con la atmósfera del horno.

Lerch y cols. [85,86] demostraron que a altas temperaturas alrededor de 1400 °C el  $m-ZrO_2$  es directamente nitrurado por la siguiente reacción:



Los productos de esta reacción ( $ZrO_{2-2x}N_{4x/3}$ ), son fases tipo  $\beta$  oxinitruros de zirconio, las cuales son llamadas también fases  $\beta$ ,  $\beta'$  y  $\beta''$  dependiendo de su composición, las diferencias entre las difracciones de estas fases son muy pequeñas, principalmente entre  $\beta'$  y  $\beta''$ .

La nitruración ocurre con la presencia de un captor de  $O_2$ , que permite desplazar la reacción hacia los productos. La reacción de nitruración a alta temperatura se realiza utilizando un crisol de grafito como captor de  $O_2$ , ya que el mismo produce una presión parcial de  $O_2$  muy baja, lo que hace posible la reacción.

En la Figura 24 se muestra el resultado final de la nitruración del óxido de zirconio amorfo sintetizado a partir de la hidrólisis del propóxido de zirconio, la parte de la muestra que estuvo en contacto directo con el crisol de grafito presenta color dorado, las otras partes de las muestras de color oscuro puede deberse al  $ZrO_2$  con una leve desviación de la estequiometría, lo cual fue observado para composiciones en el rango de  $ZrO_{1,95}$  a  $ZrO_{1,994}$  a bajas presiones parciales de oxígeno [87,88].



Figura 24. Producto final de la nitruración carbotérmica a 1350 °C ( $N-ZrO_2$ ), del óxido de zirconio obtenido a partir de la hidrólisis del propóxido de zirconio.

### 3.6 Propiedades estructurales

A partir de la Figura 25 se observa una significativa contracción durante la conversión del polímero al cerámico, se estima una contracción alrededor del 60%. En la Figura 26 se visualiza una segunda fase superficial densa de color dorado sobre las esferas de color negro. La cual se observó que es más predominante a medida que disminuye la relación C/Zr en la síntesis.

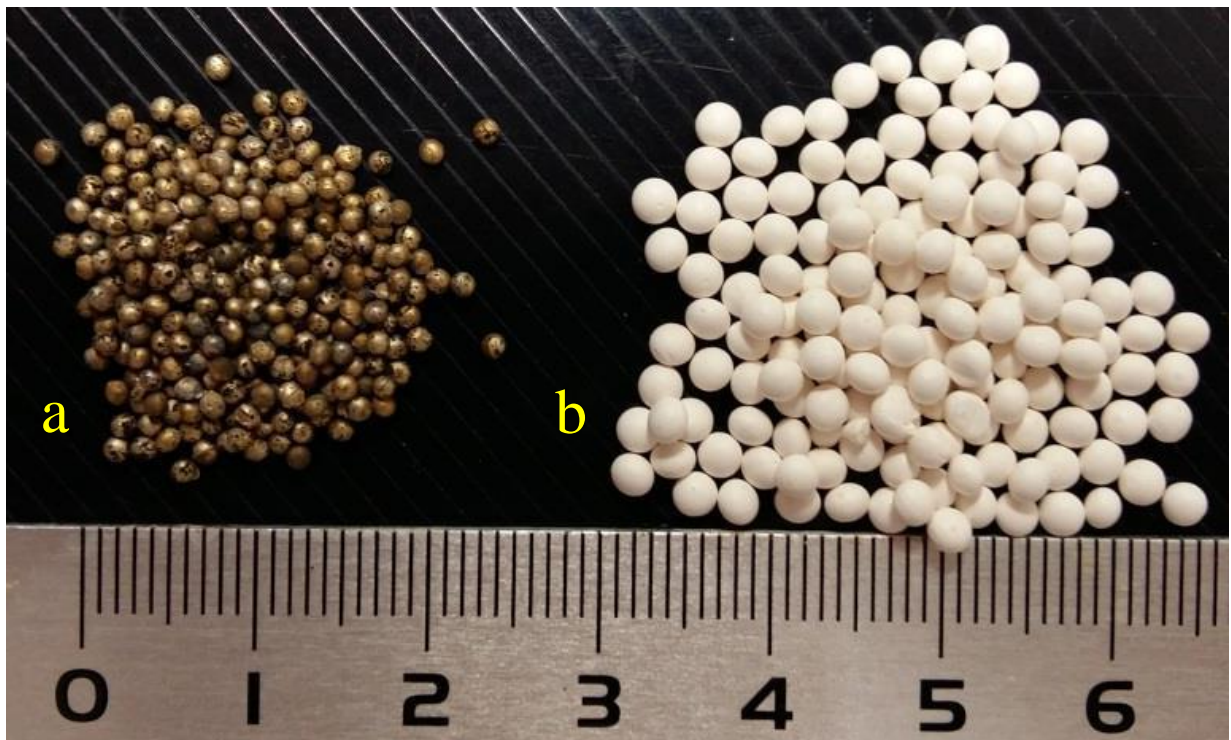


Figura 25. Imagen óptica de las esferas típicas obtenidas: (a)  $CZrC_x-100$ ; (b) PAN.



Figura 26. Imagen óptica de las esferas del  $\text{CZrC}_x\text{-100}$  evidenciando una segunda fase superficial dorada.

### 3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El SEM fue empleado para observar la morfología de las matrices cerámicas sintetizadas con varias relaciones de C/Zr, esta relación depende del número inicial de átomos en los diferentes sistemas precursores.

Después de la reducción carbotérmica las microesferas conservan su morfología más o menos esférica. De hecho, la morfología queda determinada principalmente por el proceso de fabricación de la esfera y no tanto por el proceso térmico. Las imágenes SEM ejemplifican las características generales de las microesferas y el hecho de que la macroporosidad interna se conserva. En todos los casos la macroporosidad interna de los materiales sintetizados fue similar a la de PAN en sí, o sea radial como se puede observar en la Figura 27.

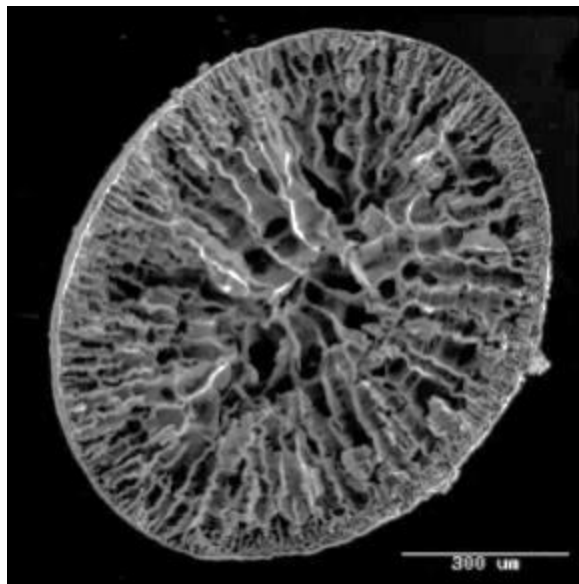


Figura 27. Imagen SEM de sección transversal del PAN.

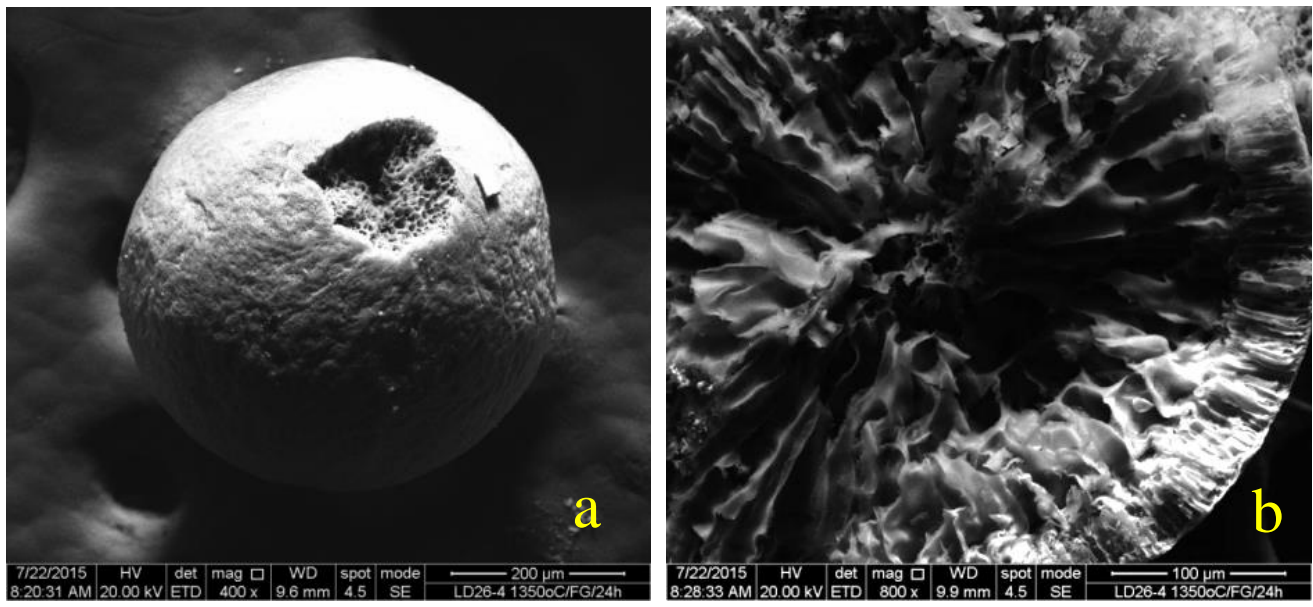


Figura 28. Imagen SEM de la muestra CZrC<sub>x</sub>-0,5 entera (a) y (b) una sección transversal.

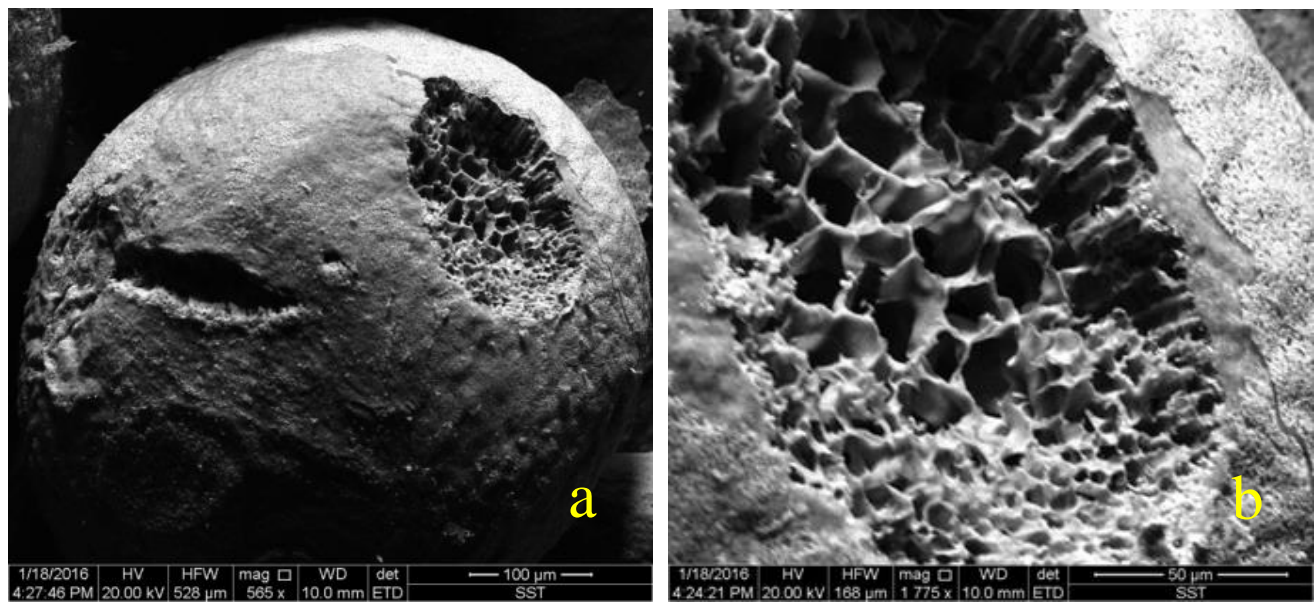


Figura 29. Imagen SEM de la muestra CZrC<sub>x</sub>-23 entera (a) y (b) una sección transversal.

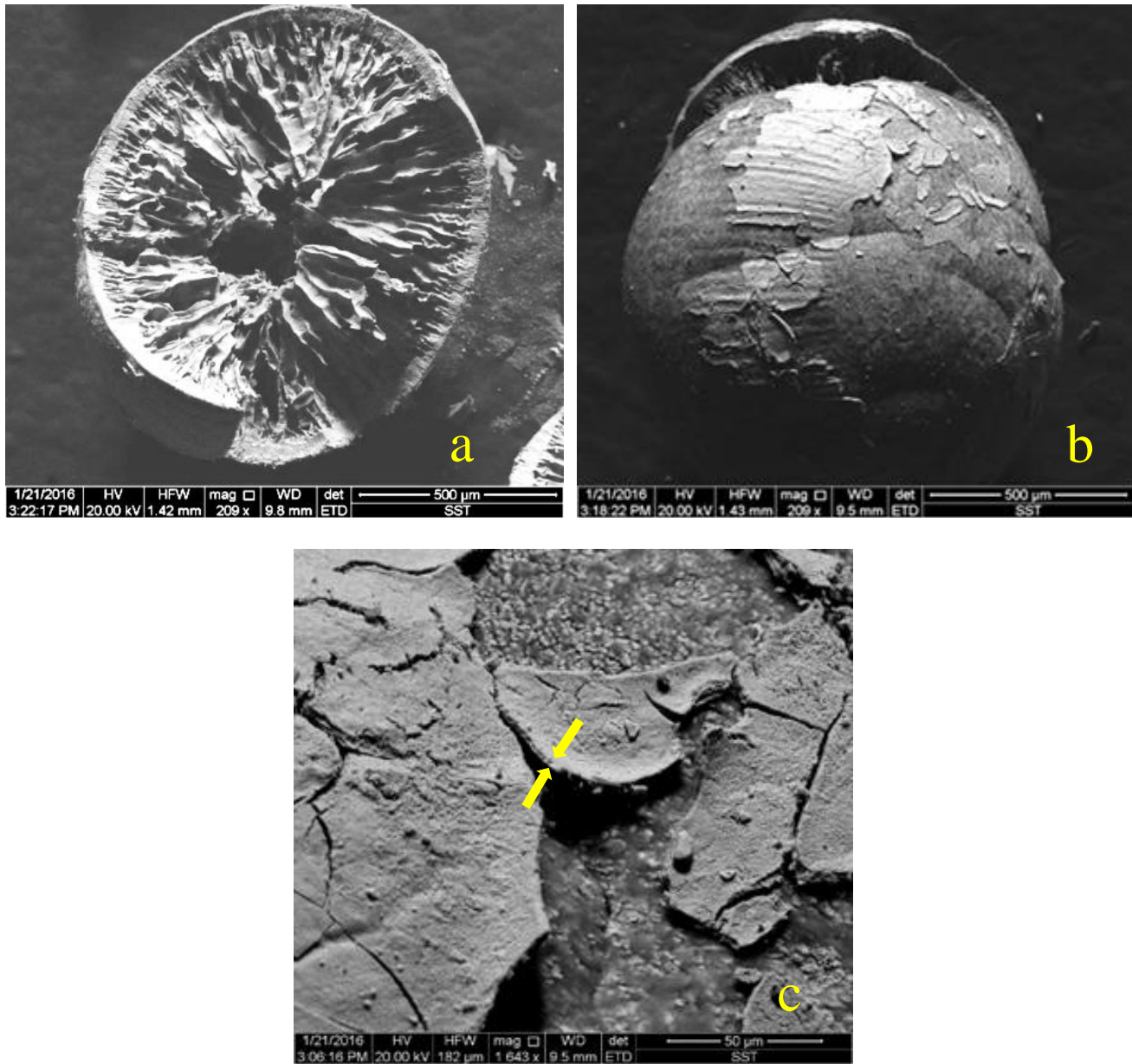


Figura 30. Imagen SEM de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100, en (a) se aprecia una sección transversal, en (b) se aprecia la capa superficial de N-ZrO<sub>2</sub> sobre la superficie de la esfera y en (c) se indica como se midió el espesor de la capa mencionada en (b) .

Sobre las esferas se observaron capas superficiales, luego de los tratamientos térmicos, estas capas son más porosas cuando se infiltran las esferas con soluciones precursoras de zirconio más diluidas (mayores relaciones molares C/Zr) y las capas son más densas cuando disminuye la relación molar C/Zr, es decir, aumenta la cantidad de zirconio. Internamente las muestras cerámicas aparentaron ser homogéneas, esto sugiere un buen grado de dispersión del ZrO<sub>2</sub> dentro de la matriz polimérica.

En la Figura 30 se muestra una esfera con mayor rendimiento del cerámico de zirconio (CZrC<sub>x</sub>-100), es decir, con poco carbono libre en el material, de aproximadamente 1 mm de diámetro, la cual muestra una estructura porosa jerárquica, típicamente con cuatro regiones: una capa exterior relativamente fina

de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de espesor, seguido de una zona con canales radiales finos de aproximadamente 62  $\mu\text{m}$  de diámetro, un manto interior de 0,3 mm de espesor con canales radiales más anchos y un núcleo relativamente hueco de 0,23 mm de diámetro. Esta estructura porosa jerárquica y radialmente canalizada, revela que el resultado es una directa réplica de las esferas de PAN.

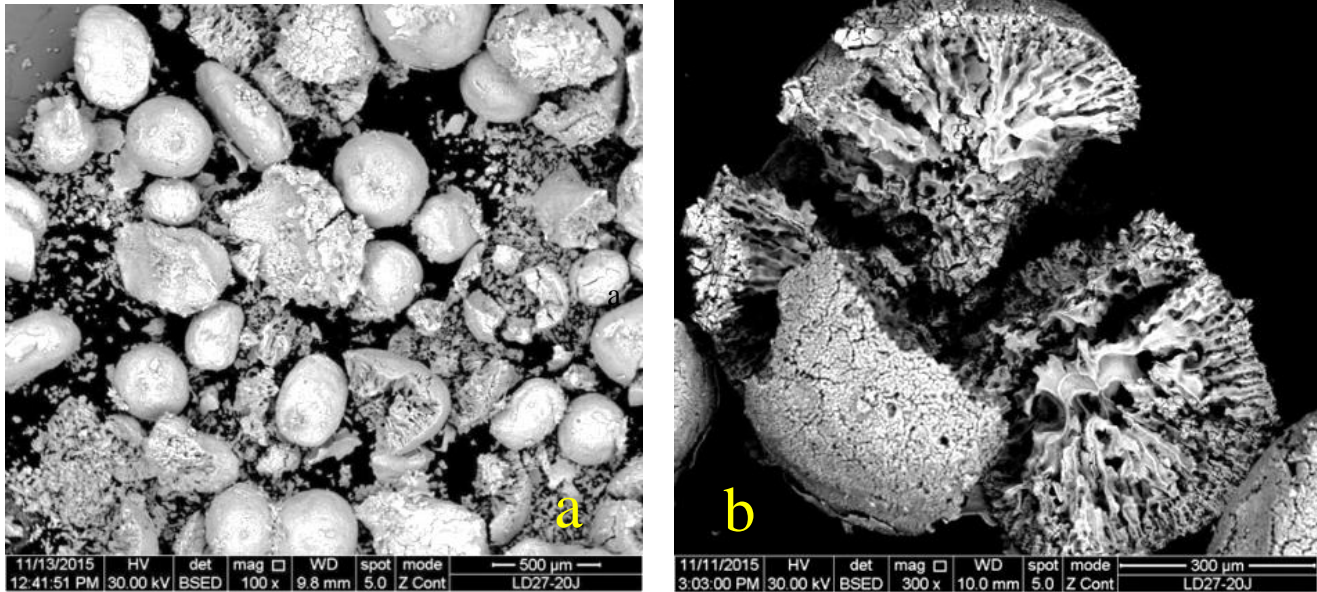


Figura 31. Imagen SEM del  $\text{ZrO}_2$  obtenido a partir de la oxidación total de  $\text{CZrC}_x-100$  en aire.

En la Figura 31 se muestran esferas de  $\text{ZrO}_2$ , obtenidas a partir de la oxidación total en aire de la muestra de mayor rendimiento cerámico, la cual se obtuvo calentando la muestra  $\text{CZrC}_x-100$  en la mufla con una rampa de 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar 800  $^\circ\text{C}$ , luego se mantuvo a una temperatura constante igual a 800  $^\circ\text{C}$  durante 3 horas, seguido del enfriamiento hasta temperatura ambiente. Se puede apreciar a partir de la Figura 31 (b) que el material final continúa presentando la estructura porosa radial típica de las esferas de PAN.

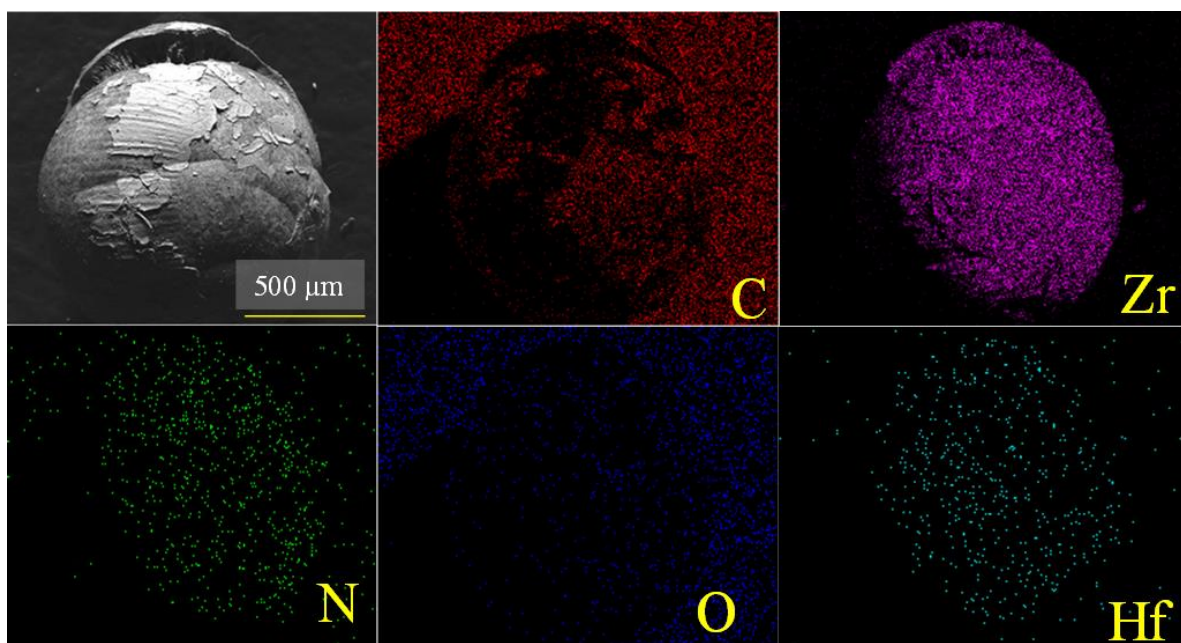


Figura 32. Mapeo EDS del CZrC<sub>x</sub>-100 obtenidos a partir de la reducción carbotérmica/nitruración a 1350 °C con forming gas.

Muestra	%Carbono Libre	%cerámico (ZrC <sub>x</sub> )	%At. Zr	%At. C	%At. N	%At. O	%At. Hf	Estequiometría
CZrC <sub>x</sub> -0,1	92,64	3,37	0,27	97,42	1,85	24,72	0,05	ZrC <sub>357,5</sub> N <sub>6,79</sub> O <sub>90,7</sub>
CZrC <sub>x</sub> -0,5	90,46	5,55	1,19	95,26	1,63	1,79	0,10	ZrC <sub>79,83</sub> N <sub>1,37</sub> O <sub>1,51</sub>
CZrC <sub>x</sub> -1	89,75	6,26	1,67	92,74	2,56	2,88	0,09	ZrC <sub>55,61</sub> N <sub>1,54</sub> O <sub>1,73</sub>
CZrC <sub>x</sub> -5	76,93	19,08	3,03	92,93	2,36	1,40	0,17	ZrC <sub>30,67</sub> N <sub>0,78</sub> O <sub>0,46</sub>
CZrC <sub>x</sub> -10	65,23	30,78	5,56	84,95	3,96	5,29	0,15	ZrC <sub>15,27</sub> N <sub>0,71</sub> O <sub>0,95</sub>
CZrC <sub>x</sub> -23	41,19	54,82	9,66	81,26	5,17	3,74	0,17	ZrC <sub>8,41</sub> N <sub>0,54</sub> O <sub>0,39</sub>
CZrC <sub>x</sub> -50	21,10	74,91	13,94	73,16	8,70	3,85	0,29	ZrC <sub>5,25</sub> N <sub>0,62</sub> O <sub>0,28</sub>
CZrC <sub>x</sub> -68	20,70	75,31	13,94	71,85	10,74	3,05	0,29	ZrC <sub>5,15</sub> N <sub>0,77</sub> O <sub>0,22</sub>
CZrC <sub>x</sub> -83	10,12	85,89	23,93	51,14	17,63	6,49	0,36	ZrC <sub>2,14</sub> N <sub>0,74</sub> O <sub>0,27</sub>
CZrC <sub>x</sub> -94	2,74	93,27	33,18	34,27	28,02	3,28	0,63	ZrC <sub>1,03</sub> N <sub>0,84</sub> O <sub>0,10</sub>
CZrC <sub>x</sub> -100	< 1	96,01	35,06	29,72	28,54	4,76	0,59	ZrC <sub>0,85</sub> N <sub>0,81</sub> O <sub>0,14</sub>
ZrC (estándar)	0	> 98	38,37	44,78	12,59	3,25	0,25	ZrC <sub>1,17</sub> N <sub>0,33</sub> O <sub>0,08</sub>
C-PAN	96,01	0	0,00	97,00	2,64	0,28	0,00	CN <sub>0,03</sub>
ZrO <sub>2</sub>	-	-	25,05	11,15	11,6	51,28	0,34	ZrO <sub>2,04</sub> C <sub>0,44</sub> N <sub>0,46</sub>

Tabla 5. Porcentaje atómico de los materiales sintetizados CZrC<sub>x</sub>-f a 1350 °C, del carbono derivado de la carbonización del PAN (C-PAN) y del ZrO<sub>2</sub> derivado de la oxidación total del cerámico de mayor rendimiento.

Para evaluar la composición de la serie de muestras obtenidas, se realiza un análisis elemental por EDS. En la Figura 32 se muestran los mapeos EDS correspondientes a la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 sin inclusión en resina epoxi. Puede observarse que efectivamente están formados por Zr, O, N y C. En términos cuantitativos se destaca que el sólido posee impurezas distintas al zirconio como el hafnio (alrededor del 2% en peso del zirconio total), que naturalmente se espera que esté presente en el cloruro de zirconilo (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) y en el propóxido de zirconio, debido a la dificultad de separar el Zirconio, casi químicamente idéntico al Hafnio. También presenta trazas de aluminio (alrededor de 0,5% atómico para la muestra con mayores rendimientos cerámicos), silicio (0,30% atómico) y calcio (0,25% atómico).

Cabe señalar que las composiciones atómicas calculadas (promedio de 5 mediciones) a partir de EDS pueden considerarse indicativos y, suficientes para ilustrar sus cambios relativos, pero no valores absolutos. EDS puede dar análisis relativamente precisos dentro de  $\pm 10\%$  en condiciones favorables con elementos pesados. El análisis de los elementos livianos, es decir, Be, B, C, N y F, es difícil debido a sus bajas energías de fotones. La baja energía de fotones conduce a complicaciones como una alta absorción en la muestra como en el detector, y también dan un bajo rendimiento de rayos X [89]. El Carbono en especial es difícil de cuantificar dado que es un elemento presente en todos lados y difícil de eliminar como contaminante.

En la Tabla 5 se listan las composiciones elementales de los materiales esféricos sintetizados (CZrC<sub>x</sub>-f) expresadas en porcentajes atómicos medidas con EDS, también mediante los análisis de TGA-DSC se indican los porcentajes de carbono libre (C) y los rendimientos cerámicos (ZrC<sub>x</sub>) estimados a partir de la disminución del porcentaje en peso debido a la oxidación del carbono libre en las muestras que se abordará con mayor detalle en la sección 3.11.

A partir de estos resultados, se observó una disminución del porcentaje atómico del carbono, un aumento del nitrógeno y oxígeno en cuanto se aumentó la cantidad de Zr en el producto final. La presencia del oxígeno residual en la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 indica que no se logró una conversión completa en la reacción de reducción carbotérmica.

Para evaluar la homogeneidad de las muestras, se midieron mapeos de secciones transversales de muestras CZrC<sub>x</sub>-100 incrustadas en resina epoxi (Figura 33). Las imágenes fueron dominadas por esferas con alto contraste en Zr. En estas esferas el Zr parece estar distribuido uniformemente, por los menos a la resolución disponible. Se destacan dos partículas que obviamente tienen cantidades de Zr reducido al comparar con la mayoría de las esferas (indicadas con flechas amarillas). Así que entre cada muestra claramente hay variaciones composicionales.

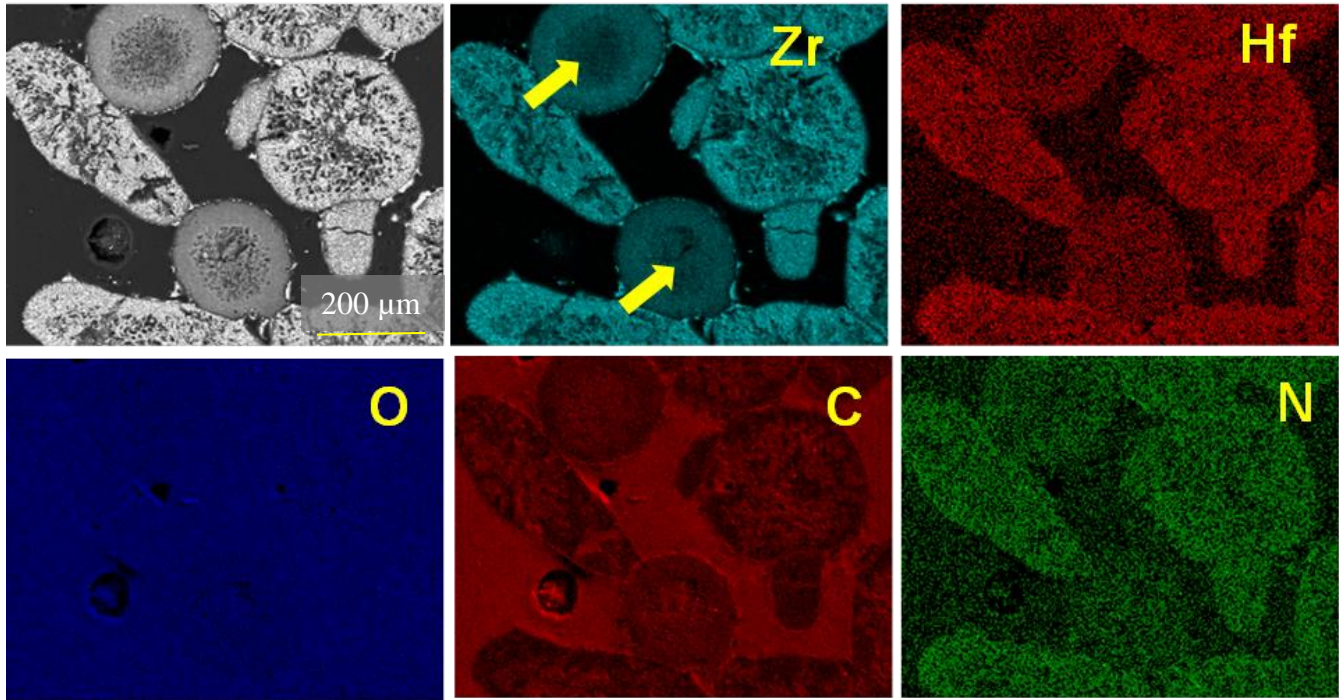


Figura 33. Mapeo EDS de secciones transversales de CZrC<sub>x</sub>-100 incrustada en resina epoxi.

Se observa que el oxígeno y carbono están distribuidos en toda la sección debido a que el epoxi está compuesto por estos dos elementos. El nitrógeno que no está presente en la resina epoxi se encuentra concentrado en las esferas del producto, el hafnio se encuentra como una impureza y se detecta fácilmente.

Los resultados de los análisis puntuales con contraste reducido, se aprecian en la Figura 34, se evidencia que las esferas están enriquecidas en carbono y que éste aumenta en composición desde el centro hasta la superficie exterior de las esferas.

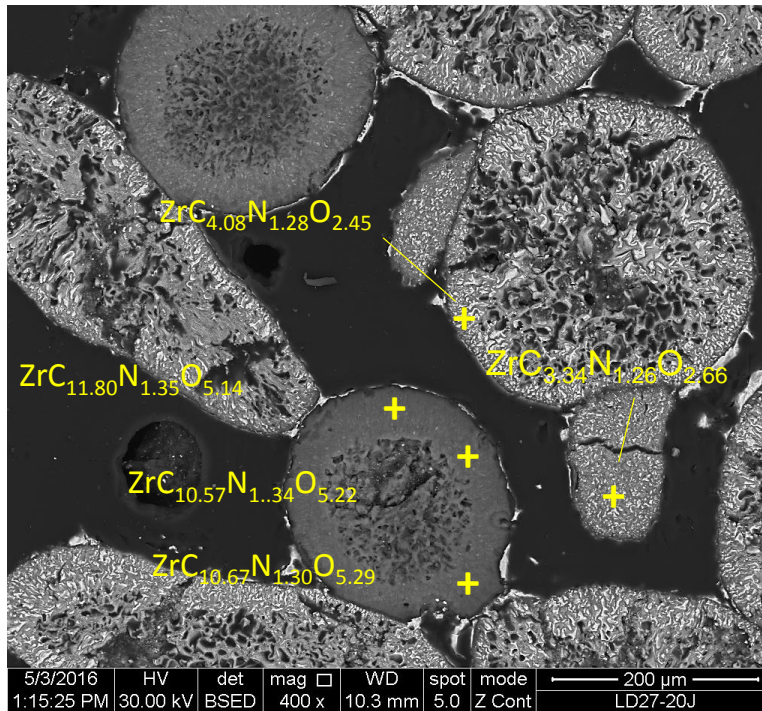


Figura 34. Imagen SEM y análisis EDS puntuales en secciones transversales de CZrC<sub>x</sub>-100 incrustada en resina epoxi.

En la Figura 35 se presentan los resultados de los análisis puntuales mediante EDS de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 para la cual se pudo separar la fase superficial dorada generada por la nitruración del óxido de zirconio en exceso que cubre al material esférico (Figura 26), cuyo espesor es igual a 2,25 μm, medido con la herramienta del software del microscopio electrónico. El análisis puntual indicado con 1 dio una composición igual a ZrC<sub>15,31</sub>N<sub>1,01</sub>O<sub>0,43</sub> y el análisis indicado con 2 dio una composición igual a ZrC<sub>1,03</sub>N<sub>0,95</sub>O<sub>0,26</sub>.

También se analizó la composición de la fase dorada de la muestra N-ZrO<sub>2</sub> que estuvo en contacto con el crisol de grafito (Figura 24), la cual presenta una composición igual a ZrC<sub>0,94</sub>N<sub>0,46</sub>O<sub>0,23</sub>. Composición cercana a la obtenida del análisis puntual indicado con 2 en la muestra de la Figura 35, esta variación composicional puede deberse a que el ZrO<sub>2</sub> en exceso sobre la esfera derivada del PAN se encuentra en contacto con carbono muy reactivo en comparación con el crisol de grafito.

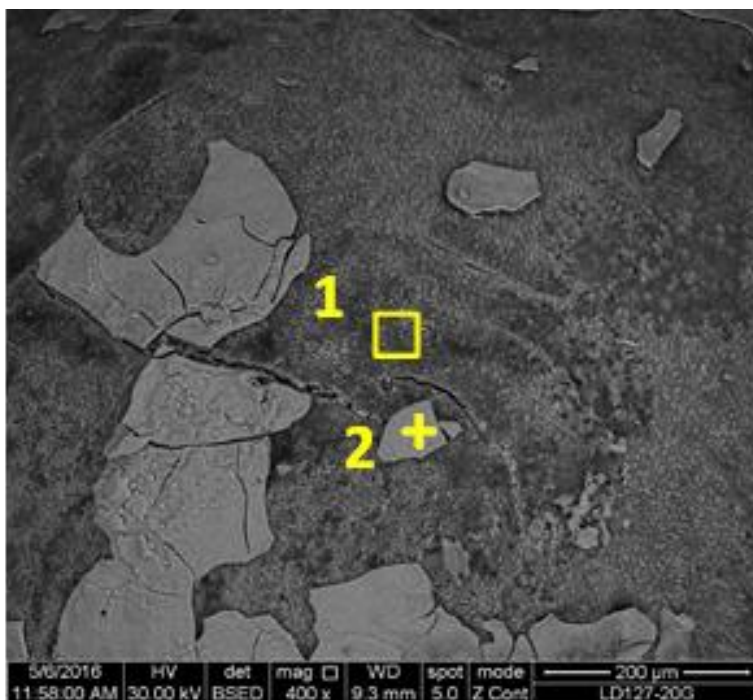


Figura 35. Imagen SEM de la superficie de CZrC<sub>x</sub>-100.

### 3.8 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

La estructura final de los materiales obtenidos está formada por granos de CZrC<sub>x</sub>-f embebidos en una matriz de carbono, sus características dependen de la cantidad de carbono residual. Las Figuras 36 a 38 muestran las micrografías magnificadas (a) CZrC<sub>x</sub>-100, (b) CZrC<sub>x</sub>-68 y (c) ZrC estándar, claramente se observaron dos fases presentes, el material CZrC<sub>x</sub>-68 presenta una fase grafitica más predominante y partículas esperadas de ZrC<sub>x</sub> con bordes de grano bien definidos insertos en matrices grafiticas. La muestra CZrC<sub>x</sub>-100 tiene como fase dominante la estructura supuesta de ZrC<sub>x</sub> y muy pocas fracciones de carbono. La muestra de referencia presenta granos de ZrC similares a CZrC<sub>x</sub>-100, también presenta granos de SiO<sub>2</sub> como impureza determinado por medio del análisis EDS. Los espectros de los materiales cerámicos obtenidos con sus respectivas líneas de emisión característica, identifican la existencia del carbono, zirconio, nitrógeno y oxígeno. La presencia de Cu proviene de la grilla utilizada para la siembra de la muestra.

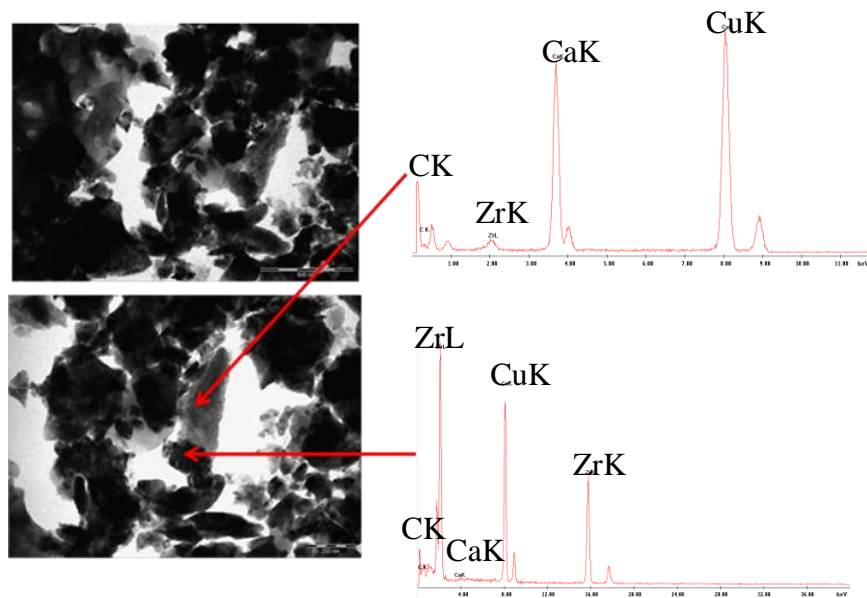


Figura 36. Imagen TEM de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 junto con espectro del microanálisis tipo EDAX.

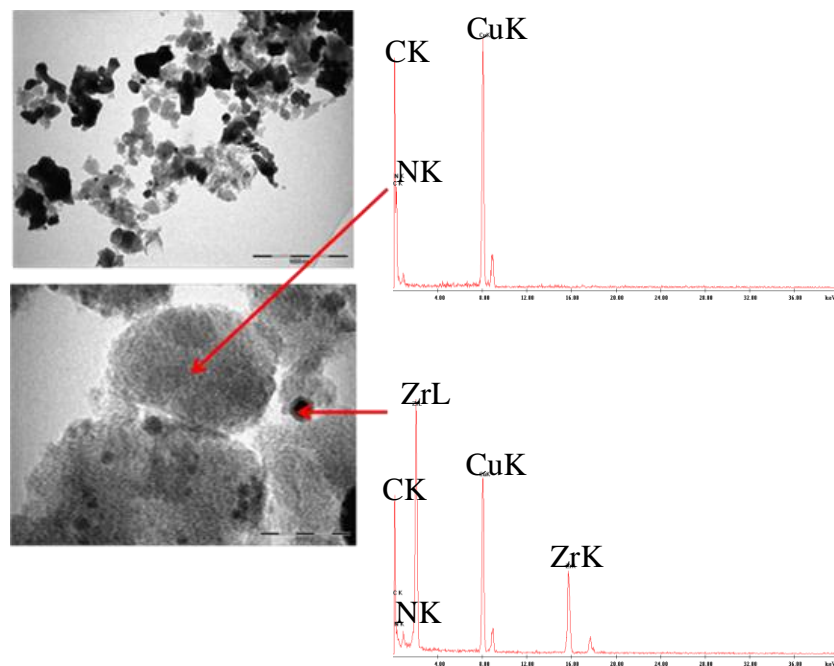


Figura 37. Imagen TEM de la muestra CZrC<sub>x</sub>-68 junto con espectro del microanálisis tipo EDAX.

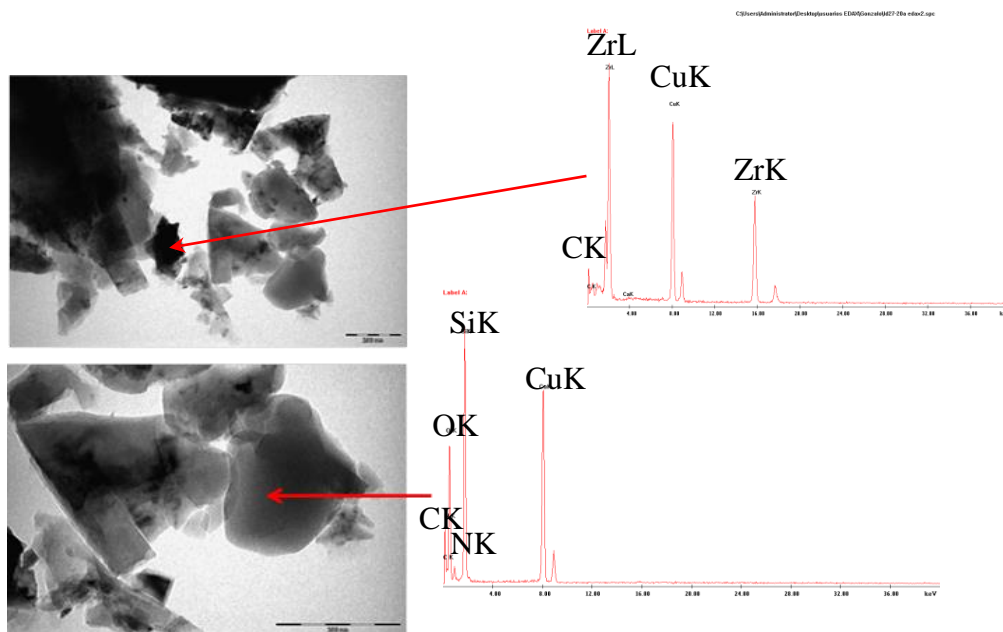


Figura 38. Imagen TEM de la muestra ZrC estándar junto con espectro del microanálisis tipo EDAX.

### 3.9 Difracción de rayos X (XRD)

Se prestó especial atención en la observación de transformaciones de fases, que se obtuvieron debido a la variación del contenido de Zr que se ajustó en el precursor de carbono derivado del PAN para encontrar la óptima relación de C/Zr.

La Figura 39 muestra la evolución de los difractogramas debido al incremento en el contenido de Zr que se incorporó por impregnación en las esferas de PAN y que luego fueron sometidos a reducción carbotérmica a 1350 °C usando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, con un tiempo de residencia de 24 horas a esta temperatura.

El difractograma de la Figura 39 (a) corresponde al carbono derivado de la carbonización del PAN (C-PAN) sin la adición del propóxido de zirconio. Las dos reflexiones anchas generales observadas en esta muestra y marcadas con un asterisco, así como un pico adicional a altos ángulos (alrededor de  $2\theta = 80$ ), que corresponden al grafito. Se puede observar que a medida que la cantidad del precursor de Zr infiltrado en las esferas de PAN aumenta, la intensidad del patrón de grafito disminuye y el patrón de difracción se vuelve cada vez más dominado por el patrón bien resuelto correspondiente al  $ZrC_x$  cúbico. En los difractogramas de las muestras  $CZrC_x-0,1$  a  $CZrC_x-5$  se observa la formación inicial de una estructura cúbica característica del ZrC, indicando que se inició el proceso de reducción carbotérmica a pesar de que se encuentra también presente la fase tetragonal del óxido de zirconio ( $t-ZrO_2$ ).

Es necesario una relación molar C/Zr igual a la muestra  $CZrC_x-50$  para obtener una fase cúbica predominante (similar a la del ZrC) detectada por XRD luego de la reducción carbotérmica a 1350 °C, indicando que el  $ZrO_2$  se ha transformado en lo que parecería ser ZrC. Aunque no es fácilmente visible en el espectro de la muestra  $CZrC_x-50$  (Figura 39 g), son visibles débiles reflexiones anchas al de fondo debido al grafito. También hay que señalar el hecho de que la mayoría de los difractogramas contienen reflexiones muy débiles debido a la fase tetragonal del  $ZrO_2$ . De los refinamientos por medio de la

técnica de Rietveld, la fase de  $ZrO_2$  consiste entre el 3 y 10% en peso de las fases cristalinas en las muestras obtenidas.

A mayores relaciones molares de C/Zr la intensidad de los picos que podrían atribuirse a la fase de  $ZrC_x$  son débiles, debido al bajo porcentaje de Zr en las muestras y se detectan anchos picos como consecuencia de la presencia de carbono libre en las muestras. El aumento del contenido de Zr conduce a un aumento general de la intensidad y estrechamiento de los picos de la fase cúbica con la disminución del patrón del grafito.

Los análisis de XRD de las muestras con mayor contenido de zirconio (relaciones molares C/Zr menores a la correspondiente  $CZrC_x-50$ ) presentaron fases cristalinas del tipo ZrC claramente definidas sin indicios de reflexiones debido al grafito u otros compuestos cristalinos como se puede observar en la Figura 40, sin embargo mediante el análisis termogravimétrico se confirmó la presencia de contenido de carbono libre en los productos finales.

En la Figura 41 se muestran los difractogramas de las muestras precursoras con composiciones similares a las obtenidas en la Figura 39, pirolizadas a 1300 °C durante 5 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. No se identifica la formación de fase cúbica en los difractogramas, esto indica que no se inició el proceso de reducción carbotérmica mediante el tratamiento a menor temperatura y tiempo de retención. El proceso empieza con un polímero y un organometálico que se van transformando con el aumento de la temperatura a grafito y oxo-hidróxido de Zr y luego a  $ZrO_2$ . Estos experimentos confirman que probablemente a 1300 °C la energía de activación no es suficiente para iniciar la reacción de reducción carbotérmica, solamente hay transformaciones de los materiales precursores, resultando en la formación de grafito en conjunto con  $ZrO_2$ . A 1350 °C la energía de activación es alcanzada debido a la formación inicial de la fase cúbica en los difractogramas de todas las muestras pirolizadas, indicando que que el grafito y el  $ZrO_2$  reaccionan entre sí, ingresando carbono en la red del óxido.

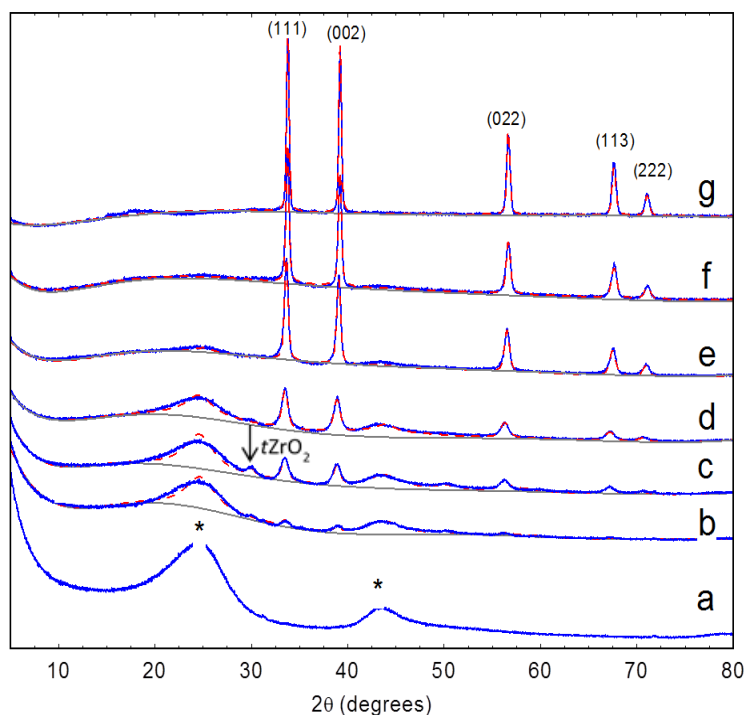


Figura 39. Difractogramas de rayos X de los materiales  $CZrC_x-f$  preparados a 1350 °C con incrementos del propóxido de zirconio (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,5; (d) 1; (e) 5; (f) 10 y (g) 50 % Zr.

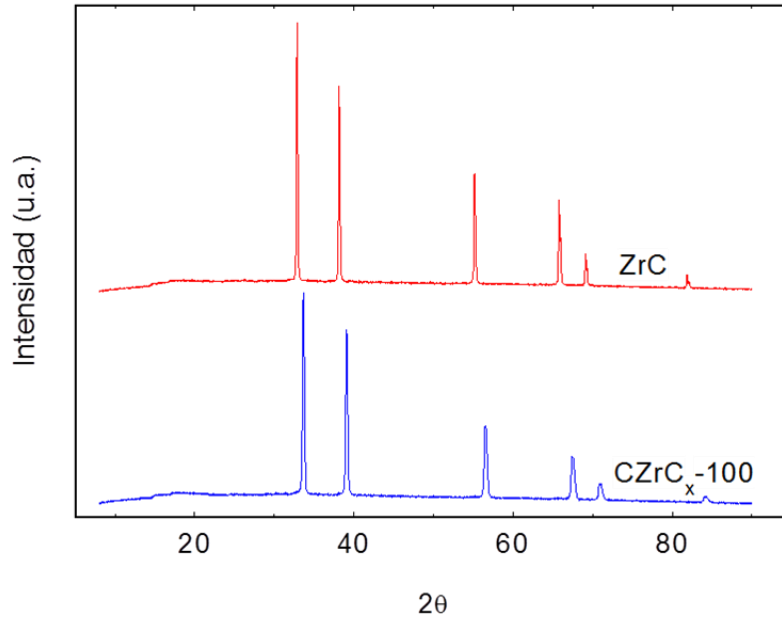


Figura 40. Difractogramas de rayos x del ZrC estequiométrico y de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100.

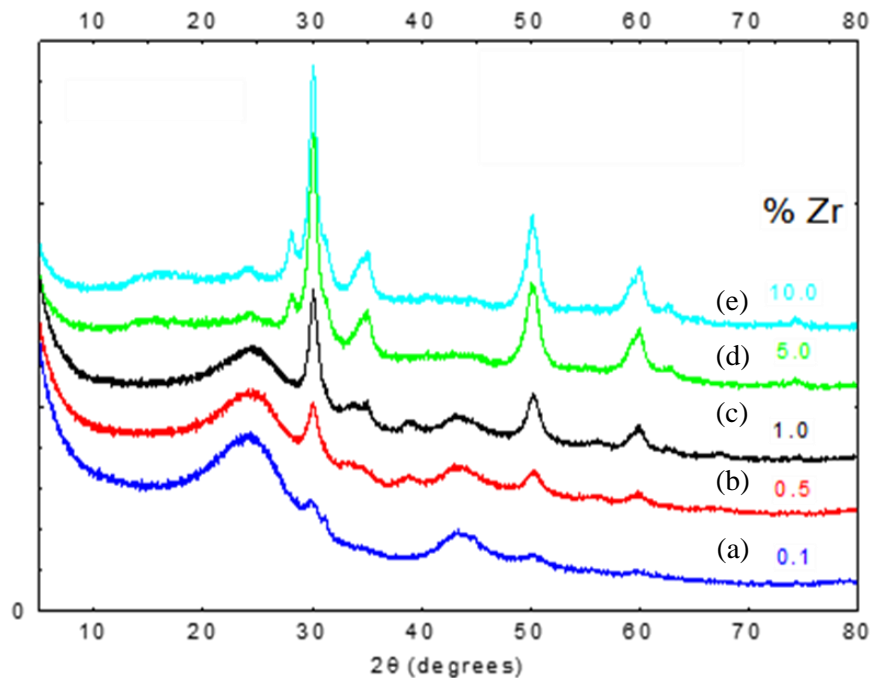


Figura 41. Difractogramas de rayos X de los materiales CZrC<sub>x</sub>-f preparados a 1300 °C con incrementos del propóxido de zirconio (a) 0,1; (b) 0,5; (c) 1; (d) 5; (e) 10.

Dado que los difractogramas de la Figura 39 son de las esferas enteras, tal que el empaquetamiento de las muestras es constante, y que se registraron bajo condiciones idénticas, la intensidad de dispersión absoluta da un indicio del rendimiento de ZrC<sub>x</sub>. Como se puede observar en la Figura 42 (a), la dependencia del rendimiento del ZrC<sub>x</sub> (como porcentajes de fases cristalinas) en el contenido inicial de

Zr no es lineal, sino más bien aumenta rápidamente a medida que el contenido del precursor de Zr aumenta, alcanzando un máximo aproximadamente entre un 25 – 40% de Zr y luego disminuye nuevamente.

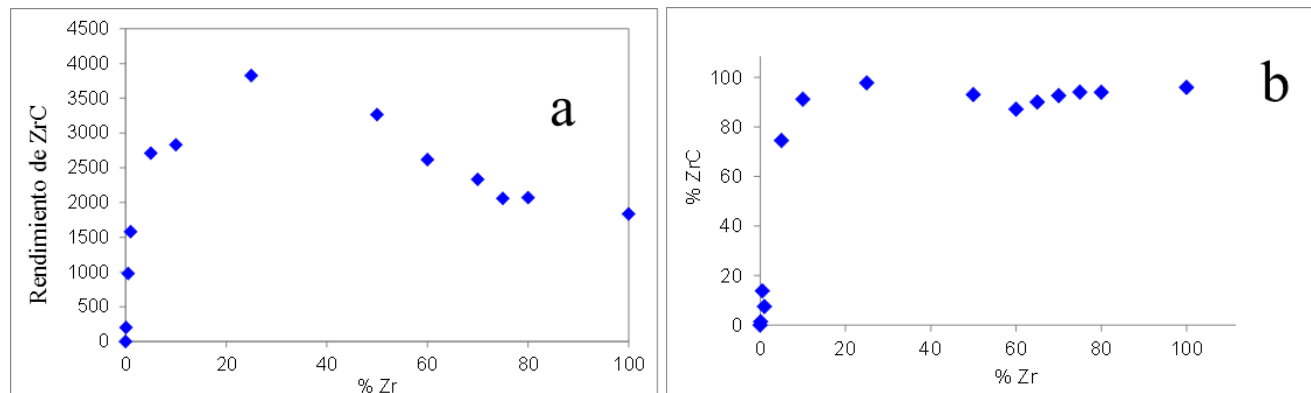


Figura 42. (a) Rendimiento del ZrC determinado a partir de las intensidades de los picos de reflexión del ZrC en función del contenido inicial de Zr en el precursor y (b) proporción relativa de ZrC y grafito obtenidos mediante el refinamiento mediante Rietveld de los difractogramas de los materiales CZrC<sub>x</sub>-f.

La Figura 42 (b) muestra la cantidad de ZrC obtenida mediante el refinamiento de Rietveld en forma del porcentaje de las fases cristalinas presentes (ZrC + grafito + t-ZrO<sub>2</sub>) en cada muestra en función del porcentaje de Zr (f) cargado inicialmente en el PAN y tratado a 1350 °C. Es evidente que a medida que la carga de Zr aumentó, el rendimiento de ZrC se incrementó abruptamente alcanzando una meseta alrededor del 25% de Zr en la solución infiltrante. Dado que los XRD no pueden detectar la presencia de rayos X de materiales amorfos, de estos datos no significan necesariamente que las muestras que se cargaron más allá del 20% están en fase pura. Para la muestra CZrC<sub>x</sub>-25, poco o nada de grafito puede ser detectado en el espectro de XRD y según el análisis de Rietveld indica la presencia de solamente un 2,3% de t-ZrO<sub>2</sub> como impureza.

El refinamiento de Rietveld del difractograma de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 calentada a 1 °C/min se muestra en la Figura 43. El pico indicado con asterisco en el difractograma es parte del background, ya que está presente en el difractograma de la muestra estequiométrica ZrC de referencia. La dimensión de la celda unitaria del material CZrC<sub>x</sub>-100 es de 4,5919 Å, similar a las muestras que contienen mayor contenido de carbono. No hay evidencia de fases de grafito o fases de t-ZrO<sub>2</sub> en el difractograma.

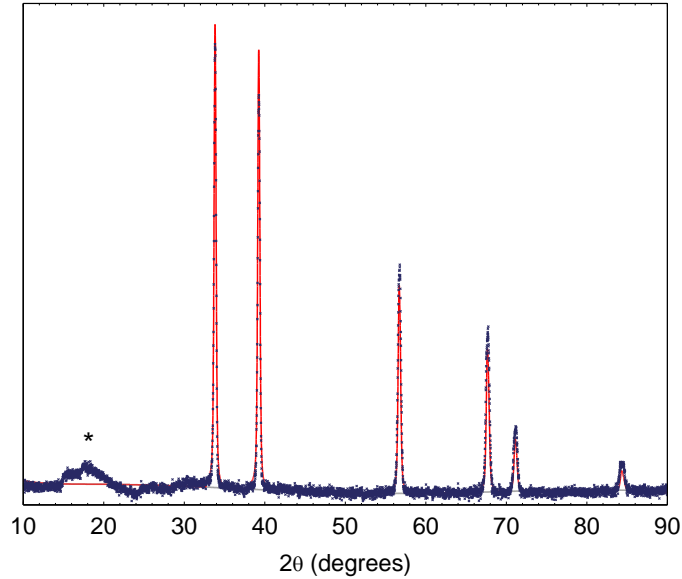


Figura 43. Refinamiento Rietveld de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 calentada a 1350 °C por 24 h utilizando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Debido a la obtención de difractogramas con estructura cristalina cúbica idéntica a la del ZrC, se puede concluir que el propóxido de zirconio impregnado en el PAN puede ser pirolizado y transformado a ZrC puro a temperaturas relativamente bajas. La razón puede estar en el precursor organometálico, en el que puede carbonizarse in situ durante el tratamiento térmico y luego una mezcla homogénea e íntima de los componentes, donde se consigue un recorrido más corto de difusión para la reducción carbotérmica en comparación con los métodos tradicionales.

En la Figura 44 se muestra la variación en el tamaño medio cristalino de la fase de ZrC<sub>x</sub> en cada uno de los materiales obtenidos determinado por el método Scherrer. Es evidente que cuando el contenido de Zr inicial es bajo, el tamaño de partícula es del orden de tan sólo 10 nm, incrementando hasta la carga máxima y alcanzando un valor máximo cercano a 57 nm. Las barras verticales representan el desvío estándar igual a  $\sigma = 8,3$  nm, obtenidos a partir de la medición de 7 muestras de cada composición sintetizadas bajo las mismas condiciones.

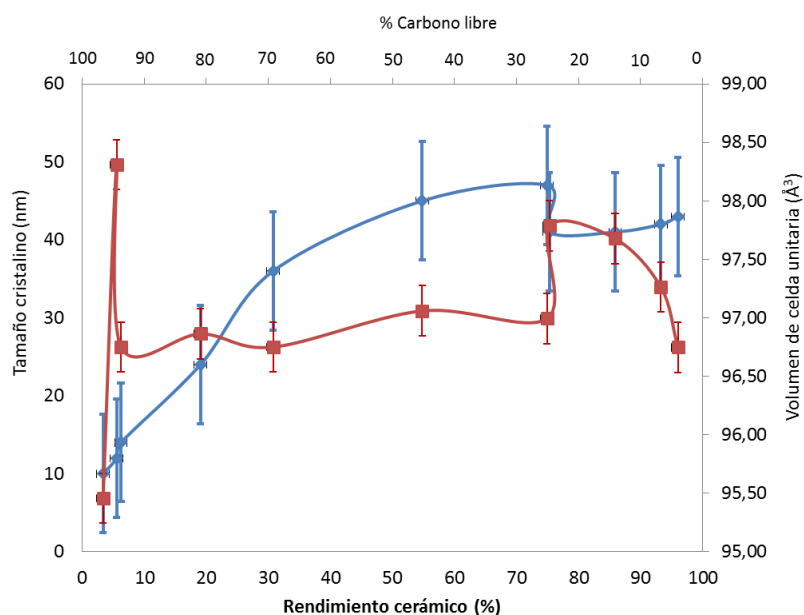


Figura 44. Variación en el tamaño medio del dominio cristalino determinados mediante el método Scherrer y Variación del volumen de celda unitaria determinado mediante el método de refinamiento de Rietveld en función del porcentaje del rendimiento cerámico (porcentaje en peso de  $ZrO_xC_yN_z$ ) y del carbono libre de los materiales  $CZrC_{x-f}$  sintetizados.

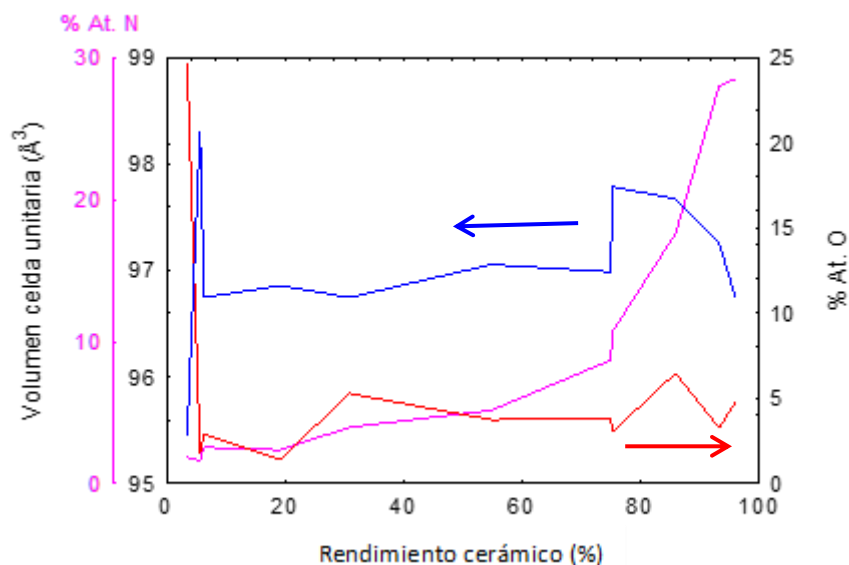


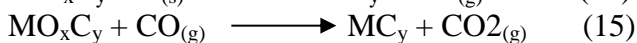
Figura 45. Comparación entre los volúmenes de las celdas unitarias de las muestras  $CZrC_{x-f}$  obtenidas en función del rendimiento del cerámico estimado por TGA/DSC y los niveles de oxígeno y nitrógeno estimados por EDS.

A partir de los difractogramas obtenidos, se calcularon los parámetros de celdas utilizando el método de refinamiento de Rietveld. La Figura 44 también muestra el cambio del volumen de la celda unitaria de la fase cúbica en función del incremento del rendimiento cerámico ( $ZrC_x$ ), las barras verticales representan el desvío estándar igual a  $\sigma = 0,2 \text{ \AA}^3$ . El volumen de celda unitaria se puede relacionar con la disminución del porcentaje de carbono residual en los materiales estimados por TGA, y con los niveles de nitrógeno y oxígeno estimados por EDS (Figura 43), resultados que tendrían mayor certidumbre si se pudiera conocer la composición a partir de mediciones de microanálisis. No se observa una evidente correlación del volumen de la celda unitaria con el contenido de carbono, la cual presenta un valor máximo para alrededor del 6% de rendimiento cerámico (> 90% de carbono libre), luego disminuye a menores cantidades de carbono libre y se mantiene sin variaciones importantes hasta alcanzar rendimientos cerámicos alrededor del 80% (24% de carbono libre) donde alcanza nuevamente valores máximos, seguido de una disminución a menores cantidades de carbono residual. El segundo máximo del volumen de la celda unitaria es consistente con valores reportados en la literatura, donde el máximo valor del parámetro de celda ocurre a relaciones molares de C/Zr entre 0,7 y 0,9 [90]. Esto indica que las muestras preparadas con altos contenidos de carbono no resultan en la mayor incorporación del carbono en la red cristalina del cerámico. Es decir que si la incorporación del carbono en la celda unitaria del cerámico es directamente proporcional al contenido de carbono en la muestra, entonces el parámetro de celda debería aumentar con el incremento del contenido de carbono. El volumen no es una simple función de la composición inicial, aunque hay una tendencia clara en el incremento del volumen de la celda en función del aumento del contenido inicial de Zr, es decir que los máximos de los parámetros de celda corresponde a las muestras con contenidos alrededor del 20% de carbono residual (80% rendimiento cerámico). Como puede observarse en la Figura 45, el primer máximo en el volumen de la celda unitaria puede ser debido al alto contenido de oxígeno como impureza, el cual se encuentra alrededor del 24% atómico, valor obtenido mediante mediciones con EDS. También se puede observar que se correlaciona bastante el comportamiento del parámetro de celda para las demás muestras con el nivel de oxígeno en las mismas y no tanto con el contenido de nitrógeno.

No es trivial explicar por qué la variación en el tamaño de los cristalitas depende de la estequiometría del precursor. Se sabe que la dimensión de la celda unitaria del  $ZrC_x$  muestra una dependencia compleja con la estequiometría. Según datos recopilados reportados por Konings y cols. [91], la dimensión de la celda unitaria varía aproximadamente entre 4,685 Å para el  $ZrC_{0,55}$  hasta alrededor de los 4,700 Å para el  $ZrC$  puramente estequiométrico libre de oxígeno. Para los materiales  $CZrC_x$ -f obtenidos, las dimensiones oscilan desde 4,5702 a 4,6091 Å. También se obtuvo un valor del parámetro de celda igual a 4,6969 Å para el material puramente estequiométrico  $ZrC$  utilizado como material de referencia, que está muy cerca de los valores reportados en la literatura.

Debido a que el  $ZrO_2$  no se observa en los difractogramas de rayos x, a partir de las relaciones molares de C/Zr menores al de la muestra  $CZrC_x$ -50 es evidente que el oxígeno presente en las esferas sintetizadas está disuelto en la red cristalina del  $ZrC$ . Esto indica una conversión no completa debido a que se encuentra un poco de oxígeno disuelto remanente en la red cristalina, carburos con oxígeno disuelto son conocidos como oxicarburos.

Una reducción adicional puede desplazar al oxígeno de la red cristalina de este compuesto intermediario por medio del carbono. Esto usualmente requiere altas temperaturas (1600 °C - 1800 °C) y se sabe que ocurre a través de  $C_{(s)}$  o del  $CO_{(g)}$  según las siguientes semirreacciones [92-94]:



Se puede notar que la eliminación del oxígeno de la red cristalina del oxicarburo ocurre luego de que la fase del óxido es removido, entonces es posible remover completamente el óxido del sistema y parecer tener un carburo metálico puro según la reacción (14), pero esta fase sería en realidad una fase de oxicarburo. La eliminación del oxígeno del oxicarburo es asistido a altas temperaturas de reacción o adicionales tratamientos térmicos. El progreso de la reacción luego de la remoción del óxido puede ser monitoreado por la solubilidad del oxígeno en el oxicarburo y esto se determina mediante el parámetro de celda. Según datos de la literatura, se sabe que impurezas como el oxígeno y el nitrógeno reducen notablemente el parámetro de celda unitaria [95].

Por lo tanto, parecería que las dimensiones de la celda de los materiales  $\text{CZrC}_x$ -f son significativamente más bajas que los que se reportó en la literatura. A partir de la caracterización por medio de EDS es evidente que las muestras no son fases puramente estequiométricas de  $\text{ZrC}$ , debido a la presencia importante de oxígeno y nitrógeno en las muestras con menores contenidos de carbono residual. El nitrógeno puede provenir de la propia matriz del polímero de PAN, el cual contiene aproximadamente un 26% de nitrógeno en peso, y por la nitruración debido a la atmósfera gaseosa del tratamiento térmico. Se puede considerar que las dimensiones de la celda son significativamente más bajas debido a la sustitución de N y O en la estructura del carburo.

De hecho, Mitrokhin y cols. [96] relacionó la dimensión de la celda con la composición, según la expresión:

$$a_{\text{ZrC}_x(\text{ON})_y} = 4,5621 - 0,2080x^2 + 0,3418x - 0,80y(1 - x) \quad (16)$$

Donde  $x$  es la relación atómica C/Zr ( $0,62 < x < 1$ ) e  $y$  es la relación atómica (O + N)/Zr ( $y < 0,3$ ).

Para la obtención de las bajas dimensiones del parámetro de celda  $a$ , utilizando la expresión anterior, se requieren valores inferiores a  $x= 0,62$  e  $y = 0,3$ . En otras palabras se requiere aproximadamente un 30% de sustitución del carbono por oxígeno y/o nitrógeno.

También se estimó por medio de EDS la presencia de 2% atómico de hafnio (Hf) en los materiales, se sabe que en el carburo ternario (Hf,Zr)C se reporta una contracción del parámetro de celda debido a átomos sustitucionales de Hf (desde  $4,70 \text{ \AA}$  para el  $\text{ZrC}_{0,98}$  a  $4,63 \text{ \AA}$  para el  $\text{HfC}_{0,98}$ ) [97].

A partir de los resultados obtenidos se puede asegurar que los compuestos obtenidos son una solución sólida sustitucional perteneciente al sistema “ZrO-ZrC-ZrN” y trazas de carbono residual amorfo, dicha solución sólida se encuentra dentro de la zona monofásica de este sistema propuesto por Constant y cols. [98].

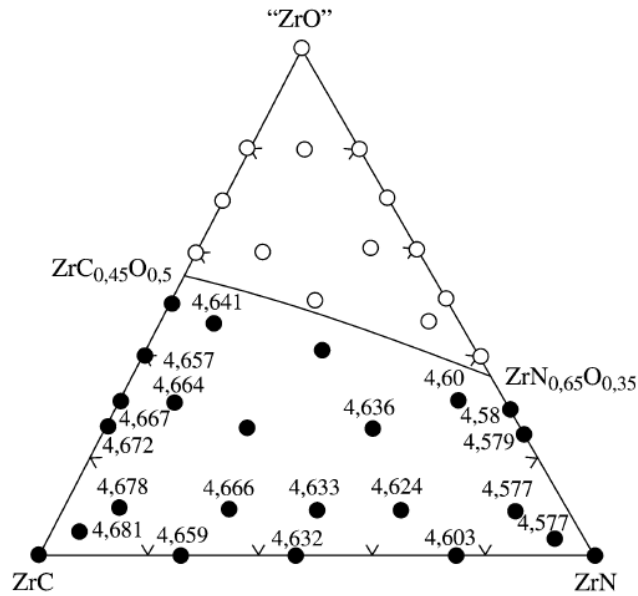


Figura 46. Parámetros de celda unitaria de  $ZrC_xN_yO_z$  indicado con  $\circ$  las zonas monofásicas y con  $\bullet$  las zonas polifásicas [98].

La fase de oxicarbonitruro de zirconio ( $ZrC_xN_yO_z$ ) tiene una estructura cúbica cristalina similar a las fases de ZrN, ZrC y “ZrO” (c-ZrO<sub>2</sub>). En la Figura 46 se indican en puntos blancos la zona de polifásica y en negro la zona monofásica con los respectivos valores de los parámetros de celda, en esta zona monofásica se encuentran los valores de los parámetros de celda de los materiales CZrC<sub>x</sub>-f sintetizados.

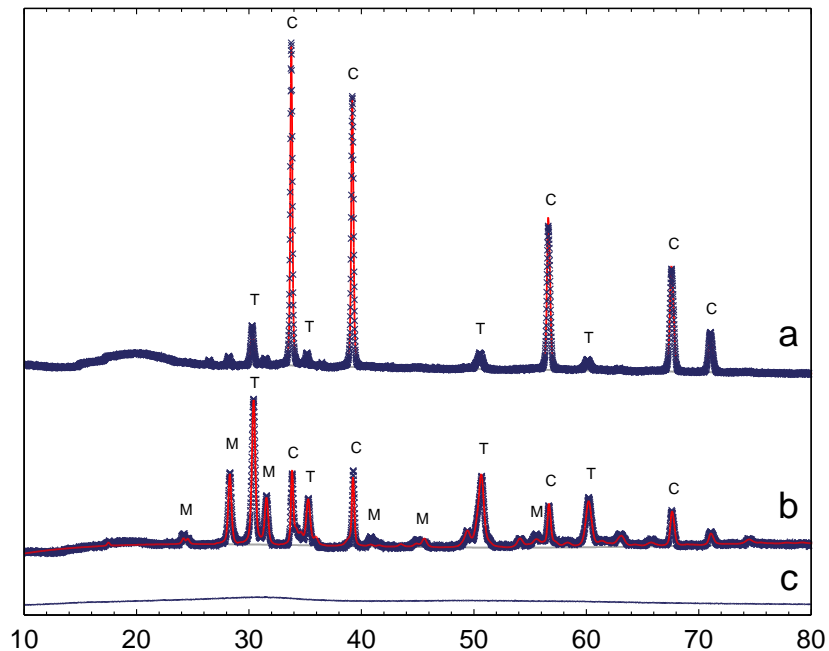


Figura 47. Ajuste Rietveld de la muestra de ZrO<sub>2</sub> obtenida por la hidólisis del propóxido de zirconio nitrurado a 1350 °C con forming gas (atmósfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>). La letra C indica la fase cúbica del oxicarbonitruro de zirconio y las fases monoclínica y tetragonal del óxido de zirconio se indican en los difractogramas con las letras M y T respectivamente.

A partir de la Figura 47, el difractograma (a) corresponde a la parte dorada de la muestra N-ZrO<sub>2</sub>, donde se observa la presencia mayoritaria de una fase cúbica y pequeña fracción de ZrO<sub>2</sub> tetragonal. El difractograma (b) se corresponde al difractograma de la parte oscura del producto final de la reacción donde se observan tres fases, una fase monoclinica y tetragonal del ZrO<sub>2</sub> y una fase cúbica con parámetro de red muy similar a la fase cúbica encontrada en el difractograma (a), indicando una posible mezcla de fases en las muestras. El difractograma (c) corresponde a la dispersión difusa del ZrO<sub>2</sub> amorfo sintetizado. Mediante el análisis de Rietveld de los “picos cúbicos” de la fracción dorada, obtenida mediante un buen ajuste del difractograma, la muestra presenta un valor del parámetro de celda igual a 4,592 Å, valor que se acerca al del ZrC estequiométrico y no a las fases “zirconia cúbica estabilizada con nitrógeno” denominadas β-oxinitruro de zirconio que presentan valores del parámetro de celda alrededor de los 5,100 Å según datos reportados [99].

### 3.10 Difracción de rayos X a alta temperatura (HTXRD)

Se estudió la evolución de la oxidación de las muestras obtenidas mediante HTXRD, los difractogramas de rayos X a altas temperaturas en aire estático se han obtenido utilizando una cámara de temperatura Anton-Paar HTK16N, montada sobre el mismo difractómetro.

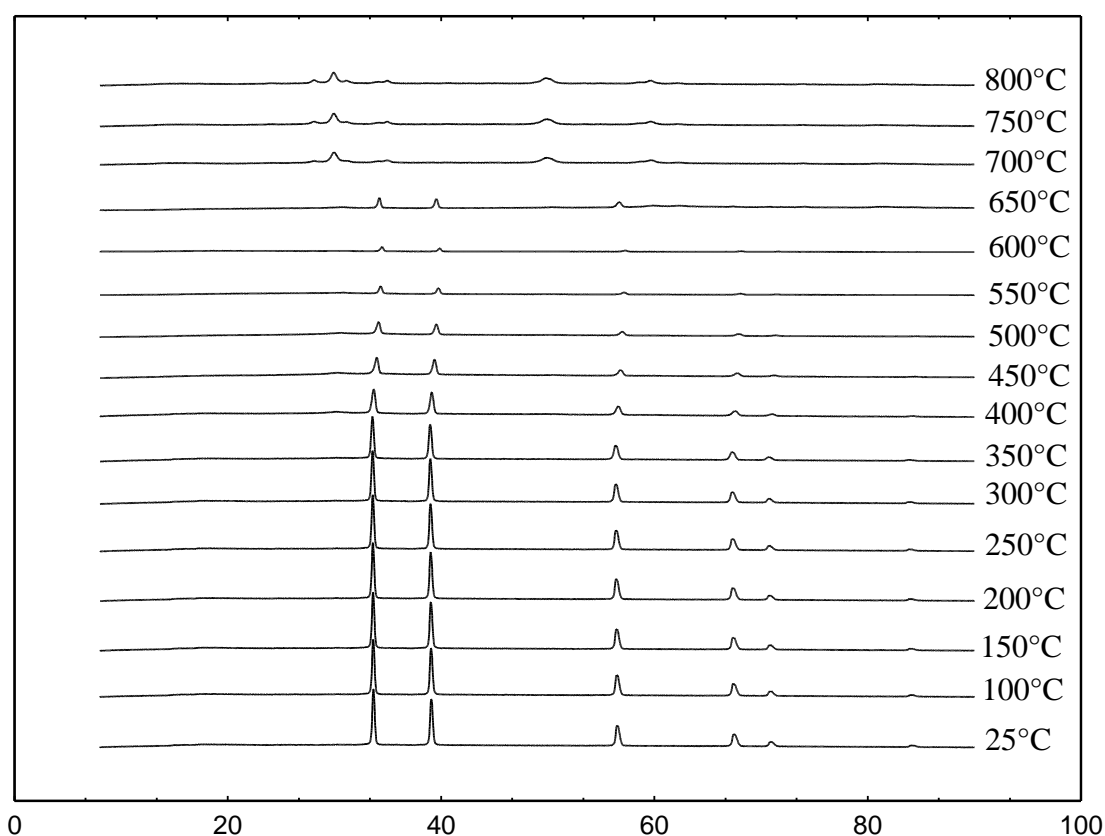


Figura 48. Múltiples difractogramas de muestra CZrC<sub>x</sub>-100 medidas en aire a varias temperaturas de 25 a 800 °C

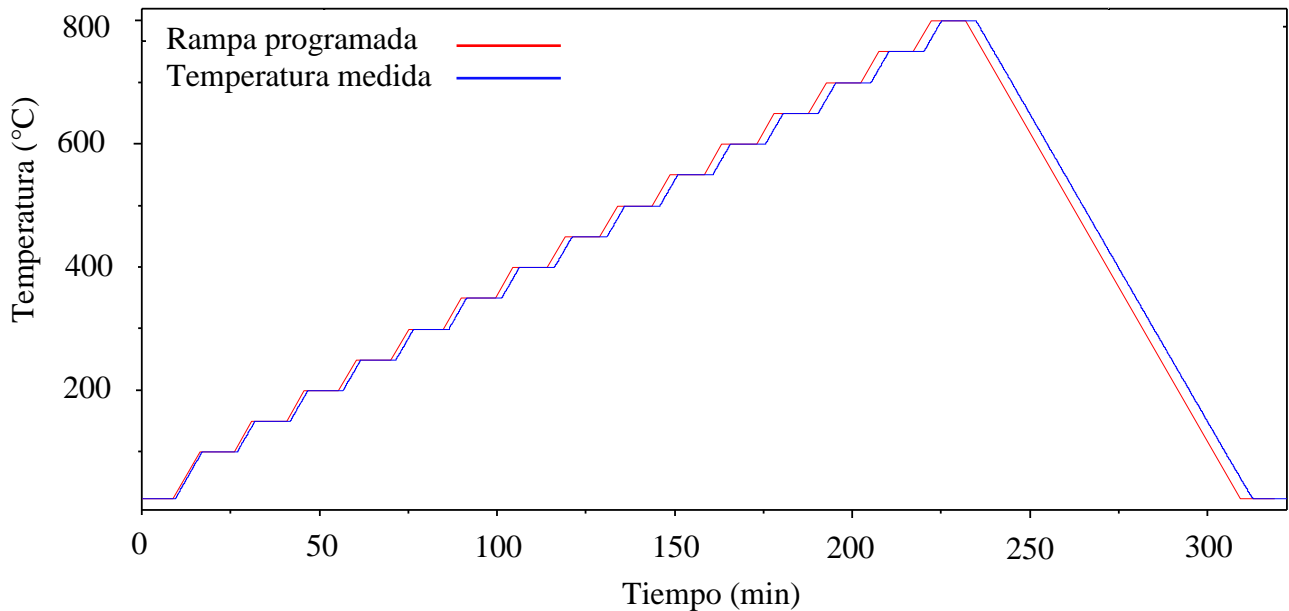


Figura 49. Esquema de la rampa térmica utilizado para los ensayos de HTXRD.

Para los ensayos de HTXRD se utilizó alrededor de 1 gramo de muestra se dispersó homogéneamente sobre una plataforma de platino que sirve de elemento calefactor. Se utilizó una termocupla (Pt/Rh-13%) soldada por punto en la parte inferior de la plataforma para medir la temperatura, los diagramas HTXRD de las muestras analizadas en el rango de temperatura comprendidas de 25 - 800 °C fueron colectados en la región  $2\theta$  comprendido entre 8 - 80°. Los patrones de difracción se recolectaron en cada intervalo de 50 °C desde 100 a 800 °C como se puede observar en la Figura 48, donde se representan los difractogramas de HTXRD de la muestra CZrCx-100, utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, seguido de una isoterma de 10 minutos para tener una distribución homogénea de temperatura en la cinta de platino, el tiempo de exposición típico tomo alrededor de 20 minutos, en la Figura 49 se muestra la rampa utilizado en el análisis de HTXRD. Después de enfriar la muestra a 800 °C se realiza un barrido de XRD a temperatura ambiente. Estas temperaturas fueron elegidas para examinar las etapas iniciales e intermedias de la oxidación de las muestras.

En la Figura 50 se muestra el plano de reflexión 111 de la muestra CZrCx-100, el cual revela que inicialmente a temperaturas comprendidas entre 25 y 300 °C el pico se desplaza ligeramente a menores ángulos, que se corresponde a un aumento del parámetro de red debido a la expansión térmica. Por encima de los 300 °C los picos comienzan a desplazarse a mayores ángulos  $2\theta$  que sugieren una disminución del parámetro de red, lo que podría sugerir de la pérdida de carbono de la red cristalina resultando en ZrCx-1NyOz, las posiciones de la reflexión 111 en función de la temperatura de oxidación se muestran en la Figura 51. Luego a mayores incrementos de la temperatura, como se puede observar en la Figura 52, se revela que la muestra presenta un pico asimétrico a partir de 400 °C, posiblemente debido a la formación de dos o más fases del sistema Zr(C,N,O) de distinta composición debido a la incorporación de átomos de oxígeno a la red cristalina del material, también se muestra a modo de ejemplo un ajuste por Rietveld para estimar las fases presentes. A esta temperatura, se puede observar que en la muestra CZrCx-94 se aprecia mejor la formación de un hombro o división en dos picos (Figura 53), el hombro de la izquierda indicada por una línea de color naranja a trazos, presenta parámetros de red similares a las reflexiones características del ZrC y el de la derecha indicada por una

línea verde a trazos es similar al del ZrN. A mayores temperaturas la intensidad del pico de la izquierda disminuye debido a la eliminación de átomos de carbono de la red cristalina, a partir de los 700 °C disminuye el pico de la derecha debido a la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno en la red cristalina, con el aumento de la fracción de t-ZrO<sub>2</sub> durante la evolución de oxidación.

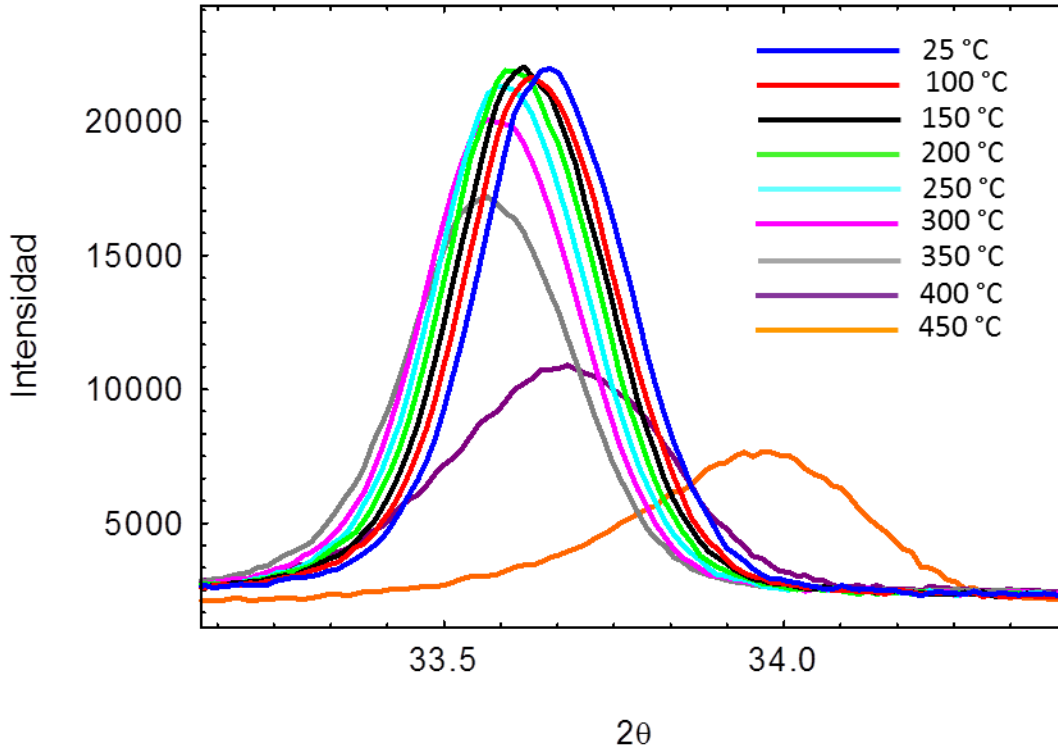


Figura 50. Desplazamiento del pico del plano de reflexión 111 para la muestra C-ZrCx-100 a temperaturas comprendidas entre 25 y 450 °C.

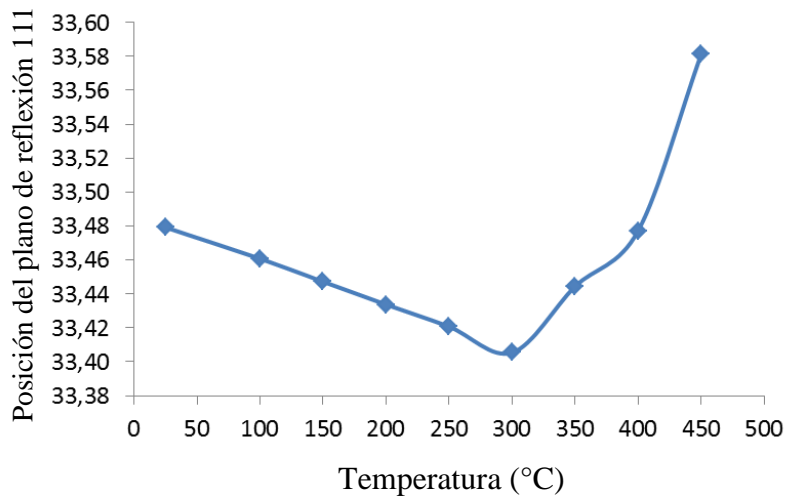


Tabla 51. Posición de los pico del plano de reflexión 111 para la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 en función de la temperatura de oxidación.

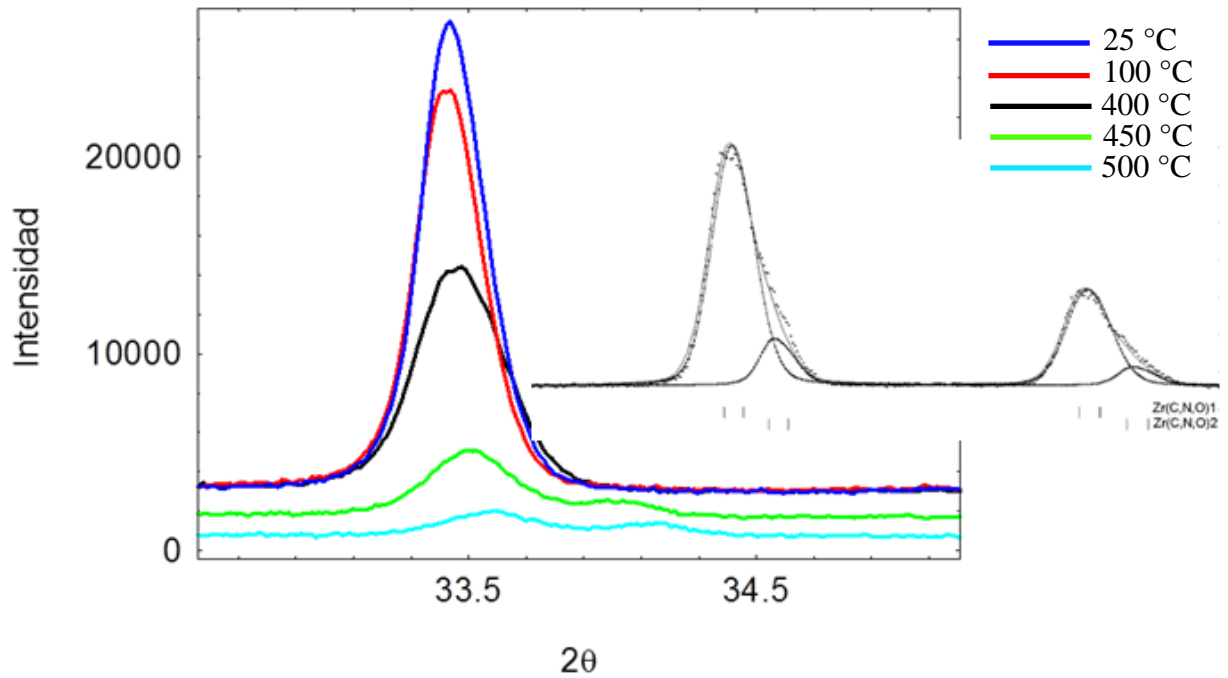


Figura 52. Pico asimétrico a partir de 400 °C de la muestra CZrC<sub>x</sub>-100, indicando la formación dos o más fases.

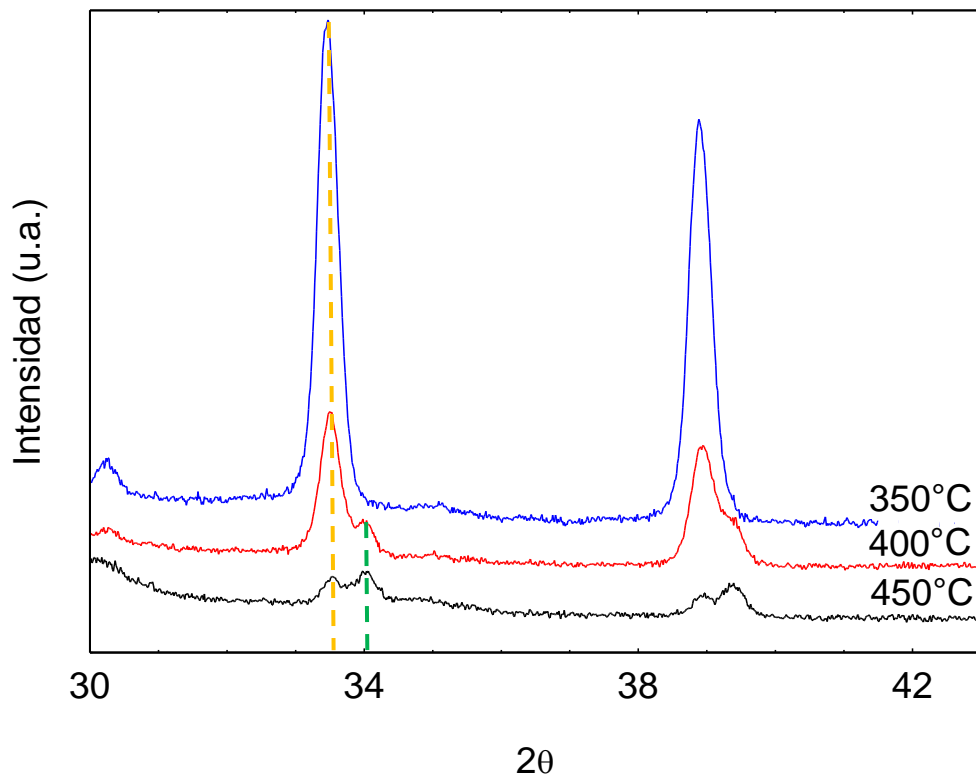


Figura 53. Difractogramas de HTXRD de la muestra CZrC<sub>x</sub>-94 a temperaturas entre 350 y 450 °C.

Los cambios estructurales durante la oxidación a altas temperaturas pueden explicarse también mediante la Figura 54, que compara la curva de TGA con el comportamiento del volumen de celda unitaria y muestra una correlación de dos regiones de temperatura con la ganancia de peso de las muestras oxidadas a altas temperaturas.

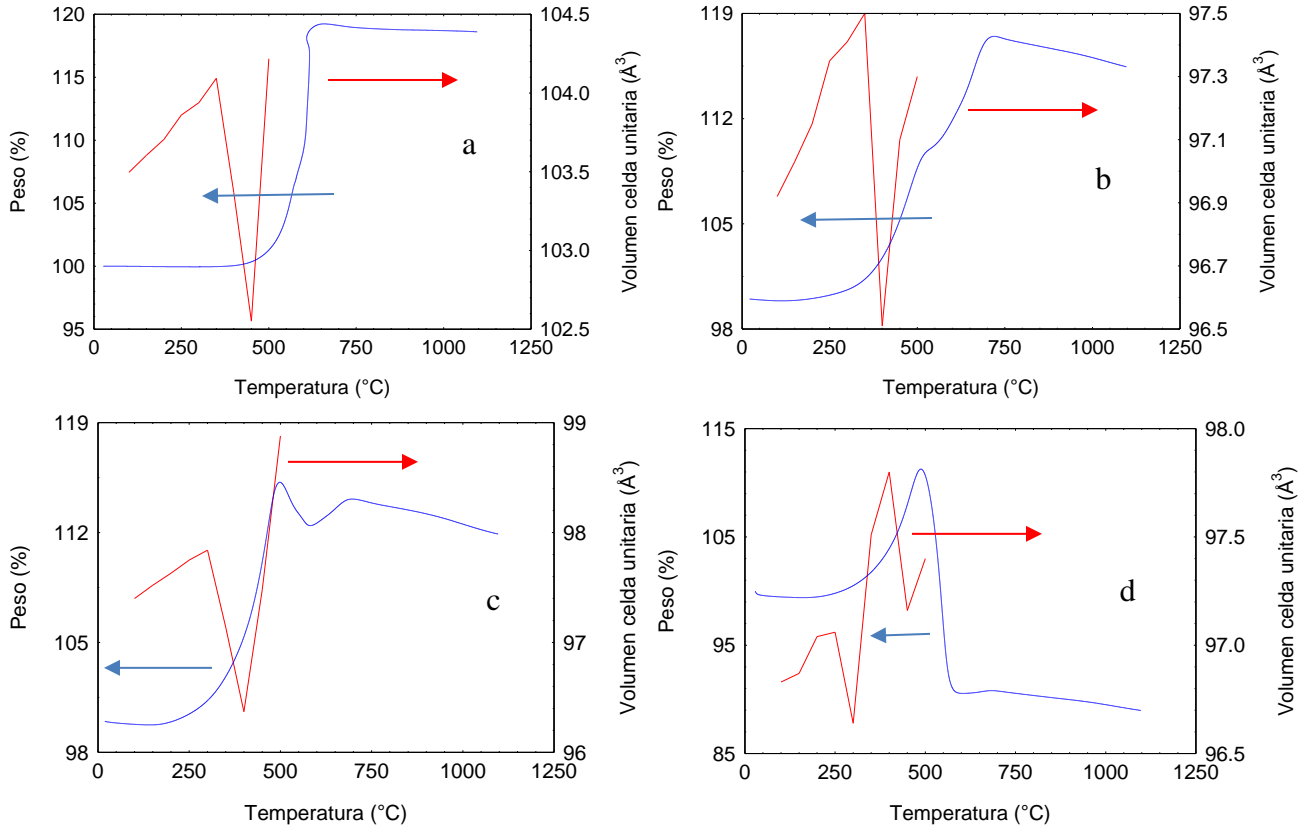


Figura 54. TGA-Volumen celda unitaria de (a) ZrC de referencia, (b) CZrC<sub>x</sub>-100, (c) CZrC<sub>x</sub>-94, (d) CZrC<sub>x</sub>-68.

La primera región corresponde a un aumento de volumen de la celda unitaria, debido al coeficiente de expansión térmico positivo observado hasta los 350 °C para las muestras con mayor rendimiento cerámico, donde hay poca ganancia de peso. Esta temperatura de aumento del volumen de celda final disminuye con el contenido de carbono libre de los materiales. Por encima de los 350 °C donde la tasa de ganancia de peso es mayor, disminuye el volumen de la celda unitaria donde también el coeficiente de expansión térmico es negativo, esto puede deberse a la sustitución de átomos de carbono por átomos de oxígeno. El siguiente aumento del volumen de la celda y correspondiente expansión térmica puede deberse a formas de ZrO<sub>2</sub> con mayores dimensiones de celdas unitarias estables a mayores temperaturas. Las expansiones térmicas de muestras seleccionadas en función de la temperatura se muestra en la Figura 55.

Los comportamientos del volumen de la celda unitaria y de la expansión térmica en el rango de temperatura entre 25 y 500 °C, podrían estar asociados a dos mecanismos distintos: (1) diferentes mecanismos de coeficientes de expansión térmico son activos en el intervalo de temperaturas estudiado, debido al tipo de enlace químico del material y / o (2) puede haber algunos cambios estructurales en la fase cúbica (grupo espacial Fm3m) cuyo grupo espacial y el comportamiento de expansión térmica puede ser diferente.

A partir del parámetro de la celda unitaria  $a_v$  de los materiales obtenidos determinados mediante el refinamiento Rietveld, se calcularon los coeficientes de expansión térmica en la dirección cristalográfica “a” utilizando la siguiente fórmula:

$$\alpha_a = \frac{\Delta a_v}{(T - T_a) a_{T_a}} \quad (17)$$

Donde T y  $T_a$  son la temperatura de escaneo y temperatura ambiente respectivamente,  $\Delta a_v$  es la diferencia en el valor de la celda unitaria de los difractogramas a T y  $T_a$ .

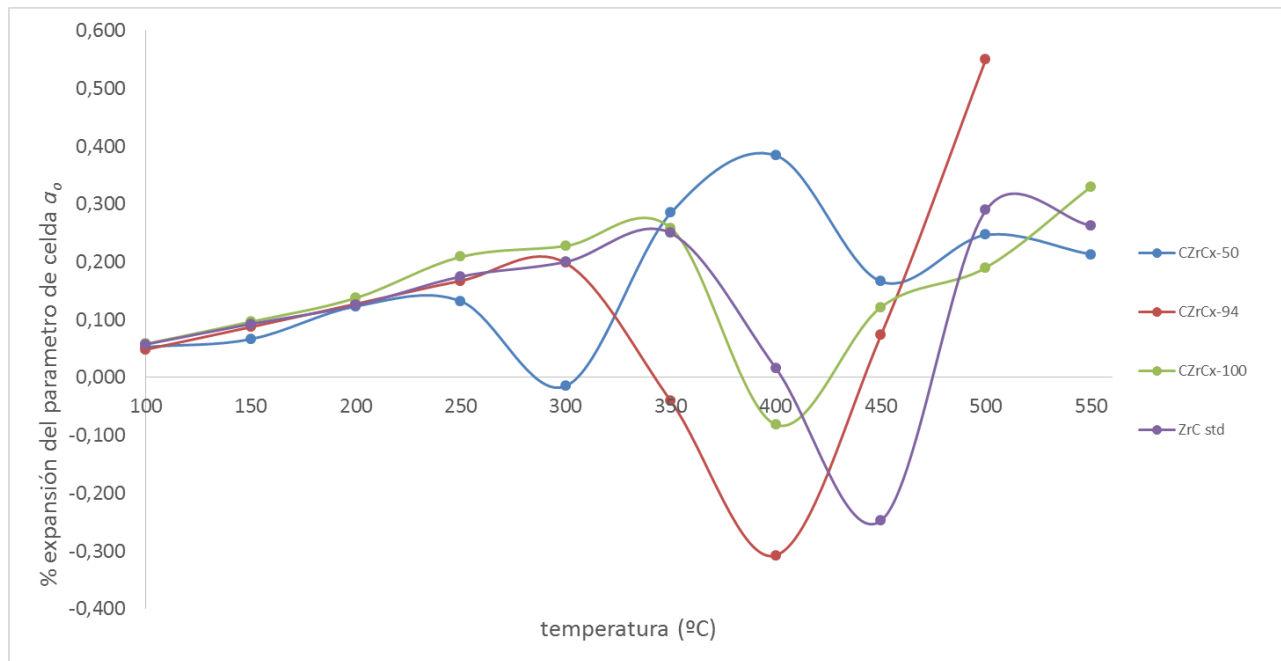


Figura 55. Expansión térmica a lo largo de la dirección “a” en función de la temperatura.

La expansión térmica es una característica importante de un material combustible compuesto, tales como el nitrato de uranio disperso en nitrato de zirconio. Si los dos materiales se expanden a diferentes temperaturas, hay un desajuste en la expansión térmica, pudiendo resultar en la fisura del cerámico. Este es un problema potencial para los combustibles nucleares avanzados debido a que el agrietamiento puede conducir a la liberación de productos de fisión desde el núcleo.

Durante las medidas de HTXRD, la muestra de ZrC de referencia presentó una división de picos durante la oxidación a 400 °C como se puede ver en la Figura 56 (a), lo que resultó en un pico que consiste en dos componentes principales (observados para todas las reflexiones del ZrC) indicado por una elipse a trazos de color amarillo, esto sugiere la existencia de dos o más fases tales como una fase subestequiométrica  $ZrC_{1-x}$  y una fase intermediaria  $Zr(O,C)$ . En la Figura 56 (b) se puede apreciar que se ajusta mejor al difractograma experimental el modelo de refinamiento con 3 fases presentes y no tanto el modelo con 2 fases cristalinas.

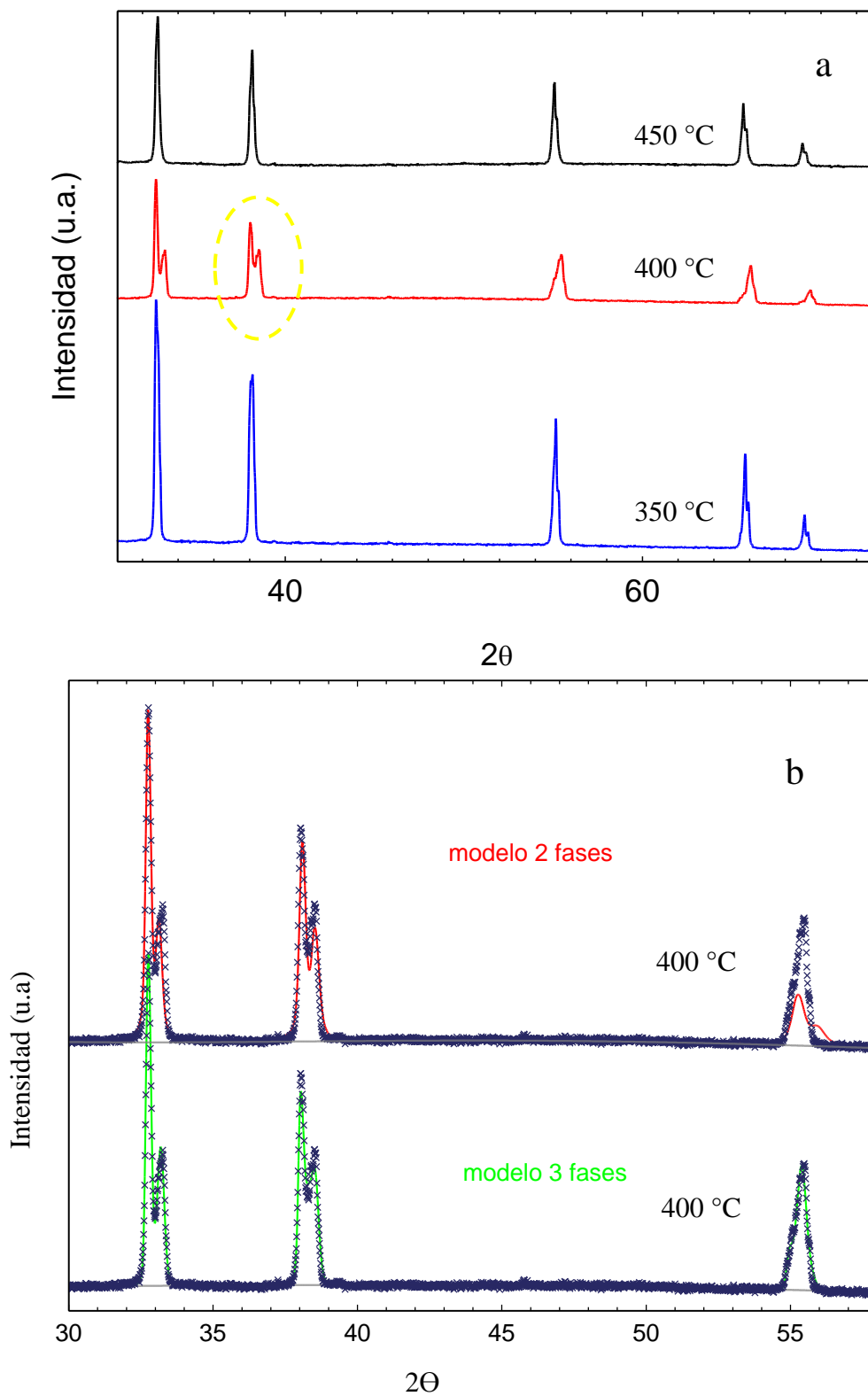


Figura 56. (a) Difractogramas de HTXRD del ZrC de referencia a temperaturas comprendidas entre 350 y 450 °C. (b) Ajuste de Rietveld amplificado del ZrC a 400 °C utilizando un modelo con dos y otro con tres fases de Zr(C,O) en el refinamiento.

Con el siguiente calentamiento no se observó la división de picos presente a 400 °C, solamente está presente un pico que va disminuyendo en intensidad las reflexiones del ZrC y aparece la fase de t-ZrO<sub>2</sub>, este último aumenta de intensidad a medida que avanza la oxidación a mayores temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 57, los parámetros de celda  $a_v$  del ZrC estándar y de los materiales CZrC<sub>x</sub>-f seleccionados aumentan levemente en magnitud hasta los 350 °C aproximadamente, debido a la expansión térmica. Luego a temperaturas superiores a 350 °C los parámetros de celdas de los materiales disminuyen en magnitud posiblemente por la sustitución de átomos de C y/o N por átomos de O en la celda unitaria, al superar los 450 °C los parámetros de celda aumentan en magnitud posiblemente por cambios estructurales de la fase cúbica.

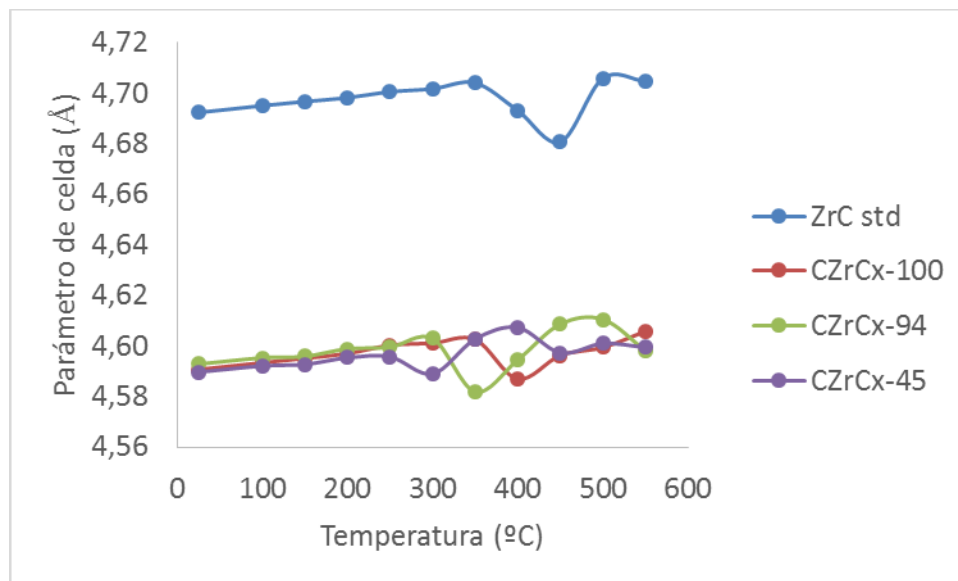


Figura 57. Evolución del parámetro de celda de las muestras de ZrC, CZrC<sub>x</sub>-100, CZrC<sub>x</sub>-94 y CZrC<sub>x</sub>-45 en función a la temperatura de oxidación.

La sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono en la red cristalina del ZrC, para formar un oxicarburo con igual estructura cristalina da lugar a la formación de menores parámetros de red, los cuales fueron estimados mediante Rietveld, resultando en la desviación de los picos a mayores ángulos  $2\theta$ , esto concuerda con las observaciones de Gendre y cols. [100] donde mostró que el tamaño de la celda cristalina del ZrC estequiométrico disminuye con el contenido de oxígeno a estequiometrías alrededor de ZrC<sub>0,79</sub>O<sub>0,13</sub>.

El carburo de zirconio es un carburo intersticial, es decir, el átomo de carbono tiene un tamaño más pequeño en comparación con el de otros átomos, lo cual permite disponerse en los intersticios en la red cristalina, y debido a esta estructura intersticial, existe una combinación de enlaces metálicos, covalentes e iónicos entre los átomos de los elementos que lo conforman que son principalmente el zirconio y el carbono [101]. La fuerza de enlace afecta a la medida en que los átomos pueden alejarse unos de otros, al presentar enlaces más fuertes se reduce la expansión térmica y los enlaces más débiles muestran el efecto opuesto, en la Tabla 6 se encuentran listados los valores del radio atómico de los elementos contenidos en los materiales obtenidos, los cuales dan idea del tipo de fuerza de enlace entre los mismos.

Átomo	Radio atómico (Å)
C	0,7
N	0,65
O	0,6
Zr	1,55
Hf	1,55

Tabla 6. Valores en Ångström de radios atómicos, publicados por Slater [101 102], con una incertidumbre de 0,12 Å.

En la oxidación a altas temperaturas los oxicarbonitruros de zirconio obtenidos aumentan en contenido de oxígeno por solución sólida debido a la sustitución preferente por átomos de carbono de la red cristalina con el aumento de la temperatura, seguido de la sustitución de los átomos de nitrógeno a mayores temperaturas, esto se representa esquemáticamente en la Figura 58.

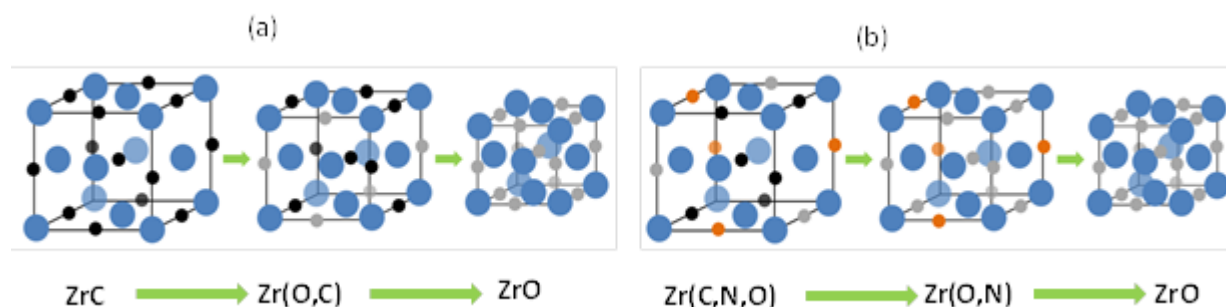


Figura 58. Esquema de evolución de la celda unitaria durante la oxidación térmica de: (a) ZrC y (b) Zr(C,N,O). Las esferas en azul representan átomos de zirconio, negras átomos de carbono, naranjas átomos de nitrógeno y grises átomos de oxígeno.

A partir del análisis de Rietveld se observó que los valores de los parámetros de celda tienden a aumentar con la disminución del contenido de carbono libre y con el aumento de nitrógeno en las muestras, obteniendo para la fase de  $\text{ZrC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  valores entre 4,589 y 4,598 Å, y para la fase de oxicarbonitruro de zirconio obtenido por la nitruración carbotérmica del óxido de zirconio “N-ZrO<sub>2</sub>” se obtuvo un valor del parámetro igual a 4,592 Å. Estos valores son cercanos al de la fase pura del ZrC estequiométrico de referencia cuyo parámetro medido fue de 4,692 Å coincidente con los datos bibliográficos, ningún material sintetizado alcanzó dicho valor del parámetro de celda. No es posible la determinación de la composición exacta de las fases de  $\text{ZrC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  solamente a partir de las mediciones de XRD, debido a que diferentes composiciones pueden tener el mismo valor del parámetro de celda.

La Figura 59 muestra la disminución del tamaño cristalino del ZrC y de los materiales CZrC<sub>x</sub>-f sintetizados en función del aumento de la temperatura de oxidación, esto se debe a la sustitución de átomos de C o N por átomos de O en la red cristalina de los materiales. En la tabla 5 se listan los porcentajes atómicos de los elementos C, N y O que conforman los materiales CZrC<sub>x</sub>-f.

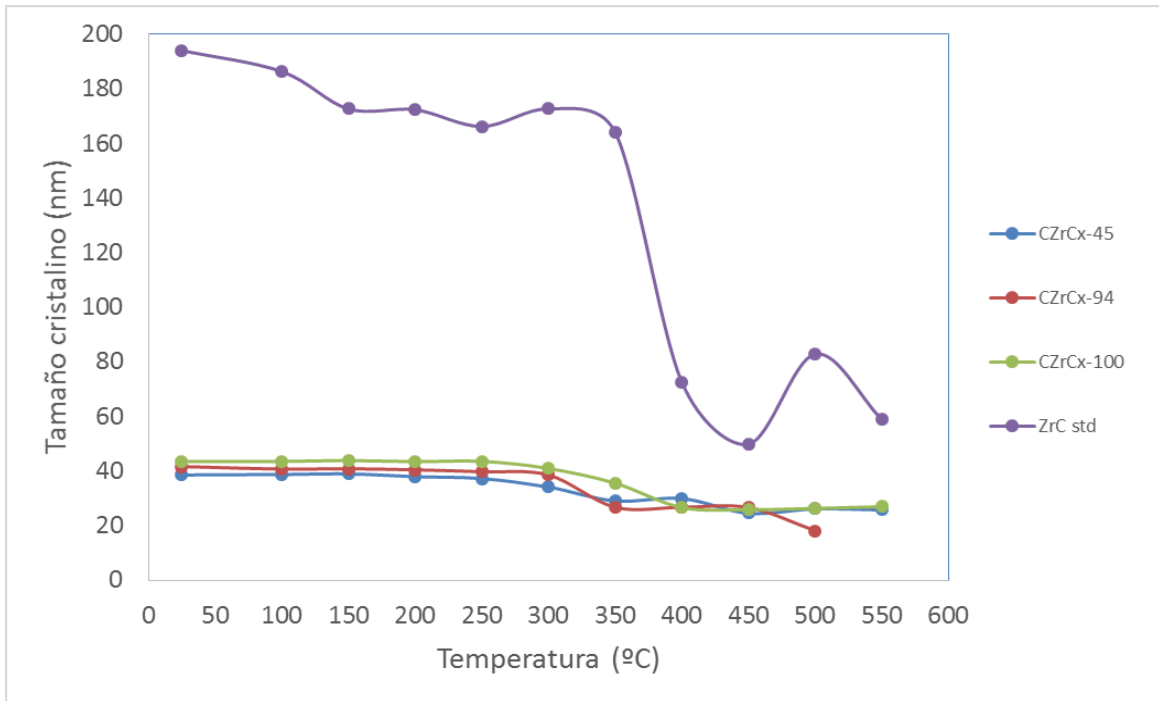


Figura 59. Disminución del tamaño cristalino en función a la temperatura de oxidación del ZrC de referencia y los CZrC<sub>x</sub>-f seleccionados.

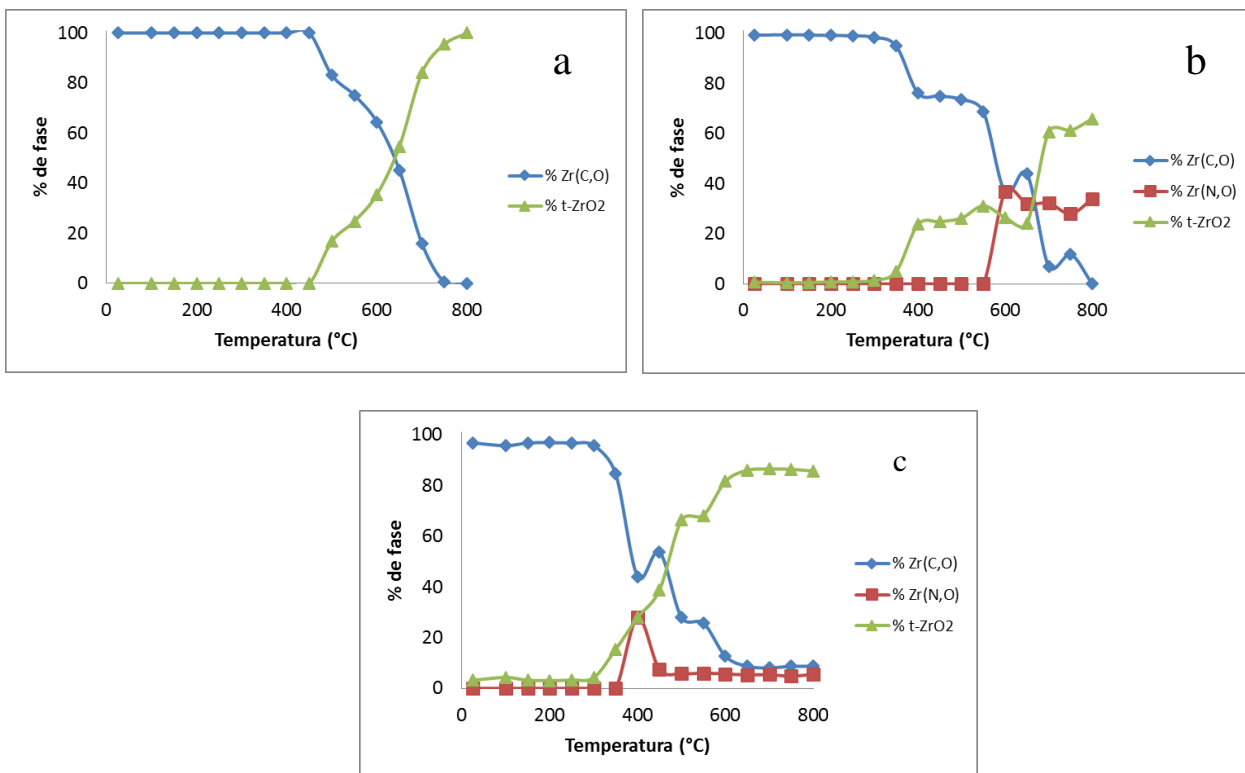


Figura 60. Evolución de fases cristalinas con la temperatura de oxidación: (a) ZrC estándar, (b) CZrC<sub>x</sub>-94 y (c) CZrC<sub>x</sub>-100.

La Figura 60 muestra la evolución de 3 fases cristalinas en función de la temperatura de oxidación para diferentes muestras. Estos diagramas fueron confeccionados en función de los porcentajes de las fases cristalinas presentes durante la oxidación térmica, estimados por el método de Rietveld de los difractogramas de las muestras seleccionadas y oxidadas térmicamente en el rango de temperatura comprendido entre 25 y 800 °C.

El óxido de zirconio tetragonal t-ZrO<sub>2</sub> aumenta continuamente con el aumento de la temperatura para todas las muestras, a medida que disminuye la fase de Zr(C,O). La muestra CZrC<sub>x</sub>-94 presenta a 800 °C menor fracción de ZrO<sub>2</sub> en comparación a los demás materiales oxidados con mayores contenidos de carbono libre y en comparación también al ZrC de referencia, pareciendo ser más resistente a la oxidación a altas temperaturas, y esto puede deberse al mayor contenido de nitrógeno en la muestra, es decir a la mayor cantidad de oxicarbonitruro de zirconio, generado a partir de la nitruración del ZrO<sub>2</sub> (N-ZrO<sub>2</sub>) presente como segunda fase debido al exceso de ZrO<sub>2</sub> tratado durante la síntesis. Estos análisis también ilustran la alta reactividad de los oxicarbonitruros de zirconio nanocristalinos obtenidos, que comienzan a oxidarse en aire alrededor de los 250 °C, cuando las mismas mediciones realizadas sobre la oxidación de ZrC de referencia comienza a oxidarse a los 400 °C.

A diferencia del SiC, el ZrC es más susceptible a la oxidación a temperaturas relativamente bajas, sin embargo, los datos sobre la oxidación del ZrC no son exhaustivos. El oxígeno también se libera en el combustible TRISO con el aumento de la fisión del uranio, la afinidad del ZrC con el oxígeno se ha utilizado eficazmente empleando el material como un captador de oxígeno en los combustibles TRISO de óxido de uranio [103].

Rama y cols. [104] propusieron un mecanismo de la reacción en términos de la difusión de oxígeno a través de la capa de producto que se produce en partículas de geometría esférica. El progreso de la reacción que se produce en cada partícula está representado en la Figura 61.

El ZrC presenta propiedades químicas similares y estructura cristalina que el ZrN y su cinética y mecanismos de oxidación están mejor entendidos [105] produciéndose el inicio de la oxidación entre 380 a 477 °C (caso de materiales microcristalinos) [106] similar a ZrN [107]. El modelo para la oxidación del ZrC ocurre alrededor de los 470 °C, siguiendo las siguientes etapas de secuencia [108]:

- Formación superficial de una capa de oxicarbonuro de zirconio (ZrO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>), que procede con la formación de ZrO<sub>2</sub> amorfo y carbono libre.
- Se nuclea y crecen cristales de óxido de zirconio cúbico (c-ZrO<sub>2</sub>) formando una densa capa de óxido con carbono libre, el cual estabiliza el c-ZrO<sub>2</sub>.
- El oxígeno difunde a través de esta capa de óxido y carbono libre produciendo CO<sub>2</sub> el cual escapa del material dejando poros en la capa del óxido de zirconio, ahora con menor carbono deja de estable transformándose en óxido de zirconio monoclinico (m-ZrO<sub>2</sub>) con pequeñas cantidades de óxido tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>).

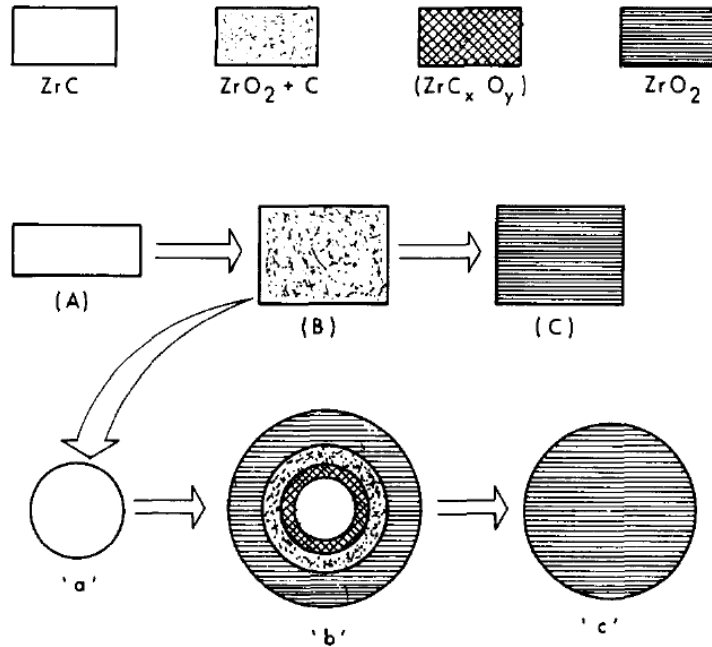


Figura 61. Modelo del mecanismo de la oxidación del ZrC a ZrO<sub>2</sub>.

### 3.11 Análisis térmico

Una forma de estimar la composición real y conocer el porcentaje del exceso de carbono en las muestras, es mediante el análisis termogravimétrico, evaluando la evolución de la oxidación de todas las muestras calentadas bajo condiciones no isotérmicas con una rampa de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1100 °C, con flujo de aire igual 100 mL/min y utilizando capsulas de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) se registraron para todas las muestras obtenidas. La Figura 62 (a) muestra las curvas TGA de los materiales que fueron sintetizados y tratados térmicamente a 1350 °C utilizando una rampa de 2 °C/min.

La información sobre el efecto del exceso de carbono preexistente en el ZrC es muy limitada [109]. Se espera que el contenido de carbono en el ZrC cambie el comportamiento de la oxidación, pero el mecanismo solo se podía especular hasta la actualidad.

El único evento térmico que se observó para el C-PAN fue una brusca pérdida de peso que comienza alrededor de los 500 °C, temperatura consistente con la combustión del carbono en aire. Este también fue el caso de las muestras que presentaron mayores relaciones C/Zr que la muestra CZrC<sub>x</sub>-10.

Para mayor claridad las curvas de TGA de las muestras con mayores cargas de zirconio se muestran en la Figura 62 (b). Se puede apreciar que los perfiles de oxidación de las muestras CZrC<sub>x</sub>-100 sintetizadas con dos rampas de calentamiento (1 y 2 °C/min) son claramente diferentes. Se puede observar que el material tratado térmicamente con una rampa de 2 °C/min dio un contenido residual de aproximadamente 7,8% de carbono libre, mientras que para la muestra sintetizada con la misma carga de Zr inicial y tratada térmicamente con una rampa de 1 °C/min dio un contenido de carbono residual alrededor del 1%. Esta rampa más lenta de calentamiento (1°C/min) se eligió para mejorar el rendimiento del oxicarbonitruro de zirconio.

A partir de los datos de TGA es posible determinar un valor aproximado de la relación del carbono libre en el cerámico de fase cúbica obtenido (C/ZrC<sub>x</sub>), pero no la estequiometría exacta, debido a que el carburo puede contener inicialmente oxígeno y nitrógeno en la red cristalina.

El pico de ganancia de peso indicado como  $\Delta T_1$  se considera como el resultado neto de la eliminación del carbono, y la adición de oxígeno a la fase subestequiométrica del  $ZrC_x$  dentro del material de referencia y dentro de los materiales de oxicarbonitruro de zirconio sintetizados. Al aumentar la carga de Zr, la intensidad de este pico también aumenta, indicando un aumento en el rendimiento del cerámico. La siguiente disminución de peso indicada como  $\Delta T_2$ , después de alcanzar el máximo debe a la eliminación del contenido de carbono (grafito libre). Por lo tanto el  $\Delta T_2$  en la Figura 62 (c) debe representar la combustión de extrañas formas de carbono grafitico en los materiales y muestra una disminución casi lineal en función del aumento del contenido de Zr inicial.

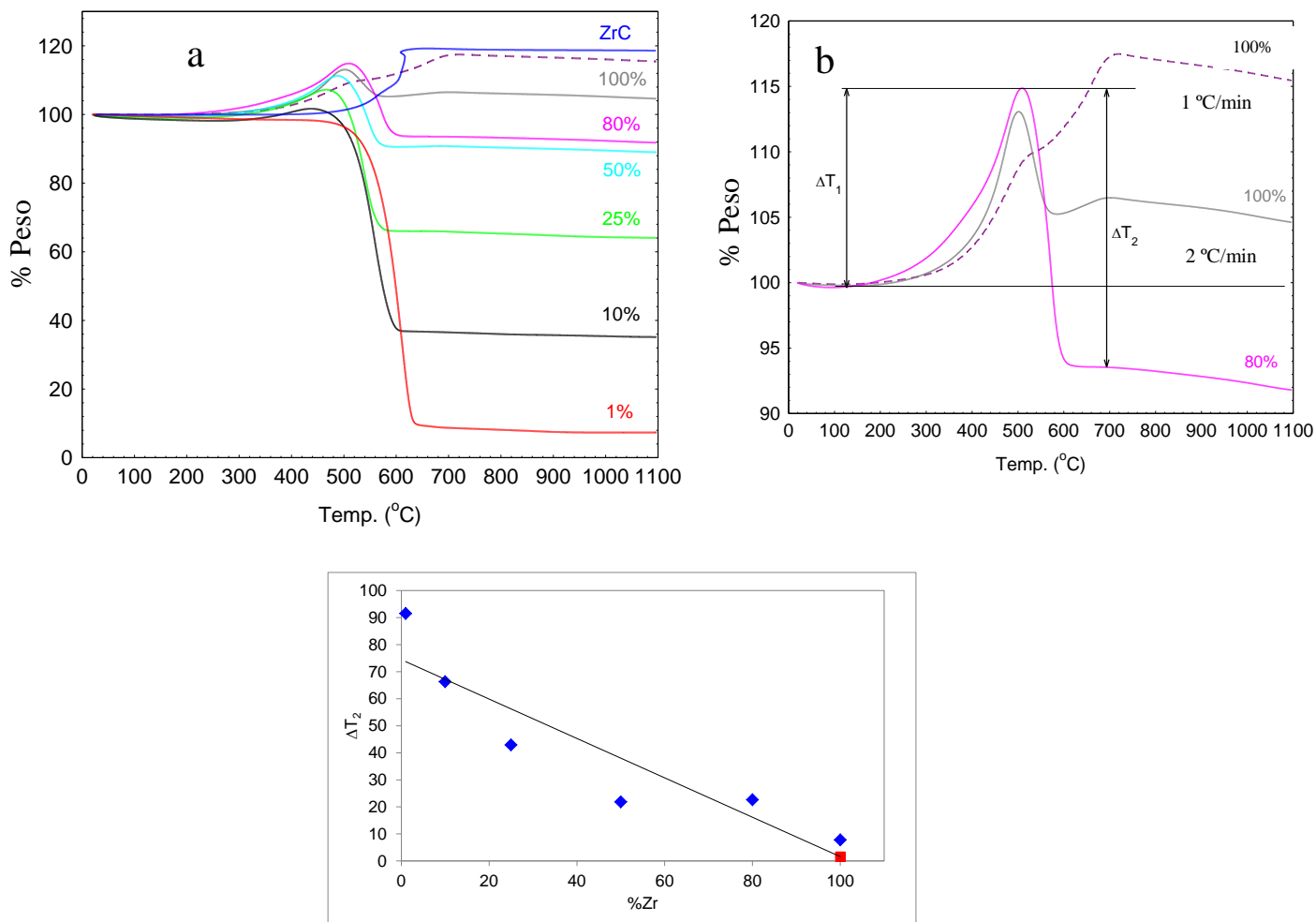
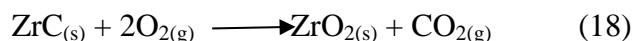


Figura 62. (a) Curvas TGA de los materiales  $CZrC_x-1$  a  $CZrC_x-100$ . (b) La curva con línea a trazo es el material  $CZrC_x-100$  calentado a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h utilizando una rampa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y las curvas trazadas en línea sólida los materiales  $CZrC_x-100$  y  $CZrC_x-80$  tratadas a  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . (c) Disminución del carbono libre representado como  $\Delta T_2$  en función al aumento del contenido de zirconio en las muestras obtenidas.

Combinado con los resultados obtenidos de TGA con los de Shimada y cols. [110], el fenómeno de oxidación del material de referencia se puede explicar como sigue: el pico de ganancia de peso a temperatura más baja se debe a la oxidación del ZrC con la formación de dióxido de carbono y  $ZrO_2$ , por lo que la masa aumenta. La reducción de peso a temperaturas más altas con la evolución de  $CO_2$  se debe a la oxidación del carbono libre resultando en una pérdida de masa.

A partir de la curva de TGA, el material ZrC de referencia mostró aproximadamente un aumento de peso del 18,6% y poca o ninguna pérdida de peso posterior debido a carbono, validando la interpretación de los datos térmicos. Este valor es cercano al incremento de masa teórica por oxidación de la fase pura de ZrC igual al 19,4% de acuerdo a la ecuación:



Las muestras sintetizadas mostraron a partir de los resultados de TGA entre 5 y 18% de residuos refractarios ( $\text{ZrO}_2$ ), indicando la existencia de mucha cantidad de carbono residual. La muestra CZrC<sub>x</sub>-100 que fue calentada a 1350 °C durante 24 horas utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min, resultó en la curva de TGA correspondiente a la línea de puntos en la Figura 62 (a). El aumento de peso de esta muestra fue del orden de 18% y se observó poca o ninguna pérdida de peso debido a la oxidación del carbono libre.

Toda la serie de materiales sintetizados presentan diferencias apreciables en las temperaturas iniciales de oxidación, las tasas máximas de aumento de peso, y los efectos térmicos de las reacciones. Las curvas de cinética del aumento de peso debido a la oxidación representada en las Figuras 63, muestran tres comportamientos apreciables, esto indica una conversión no completa de los materiales, pudiendo tener carburos con oxígeno disuelto los cuales son conocidos como oxicarburos y compuestos en solución sólida sustitucional perteneciente al sistema “ZrO-ZrC-ZrN” conocidos como oxicarbonitruros de zirconio.

La Figura 63 (a) corresponde a la oxidación del carburo de zirconio estequiométrico se lleva a cabo en una sola etapa, donde el aumento de peso se debe por la incorporación de oxígeno a la red cristalina a partir de los 360 °C aproximadamente generándose el compuesto oxicarburo de zirconio intermedio ( $\text{ZrC}_x\text{O}_y$ ) y alcanza un aumento final del peso alrededor del 20% a los 660 °C, obteniendo como producto final el óxido de zirconio.

La Figura 63 (b) muestra la oxidación del oxicarbonitruro de zirconio sin residuos de carbono apreciables el cual se lleva a cabo en dos etapas, donde la primera transición se debe al aumento de peso por la incorporación de oxígeno y la eliminación del carbono de la red cristalina a 96 °C aproximadamente obteniendo el  $\text{ZrN}_y\text{O}_z$  como compuesto intermedio con una ganancia del peso alrededor del 10,16% (máxima sustitución porcentual de átomos de carbono por átomos de oxígeno), la segunda transición que comienza a 530 °C aproximadamente se debe a la incorporación del oxígeno y eliminación del nitrógeno de la red cristalina del oxinitruro de zirconio con una ganancia de peso igual a 7,43% (máxima sustitución porcentual de átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno), obteniendo óxido de zirconio como fase final alcanzando un total de 18% de ganancia de peso de material refractario y poca pérdida de peso posterior debido a posibles impurezas en la matriz.

Los materiales de oxicarbonitruro de zirconio con carbono residual presentan tres etapas de oxidación, como se aprecia en la Figura 63 (c), donde la primera transición se debe al aumento de peso por la incorporación de oxígeno y la eliminación del carbono de la red cristalina que inicia a 175 °C aproximadamente obteniendo el  $\text{ZrN}_y\text{O}_z$  como compuesto intermedio, con un aumento de peso del 13,27%, más el carbono libre sin reaccionar, la segunda transición que comienza a 500 °C se debe a la pérdida de peso (alrededor del 7,83%) por la oxidación del carbono libre, la tercer transición inicia a 585 °C aproximadamente con la ganancia de peso alrededor del 1,24%, por la incorporación de oxígeno y la eliminación del nitrógeno de la red del oxinitruro de zirconio, el cual finaliza con la obtención del óxido de zirconio a 700 °C y poca pérdida de peso posterior debido a impurezas.

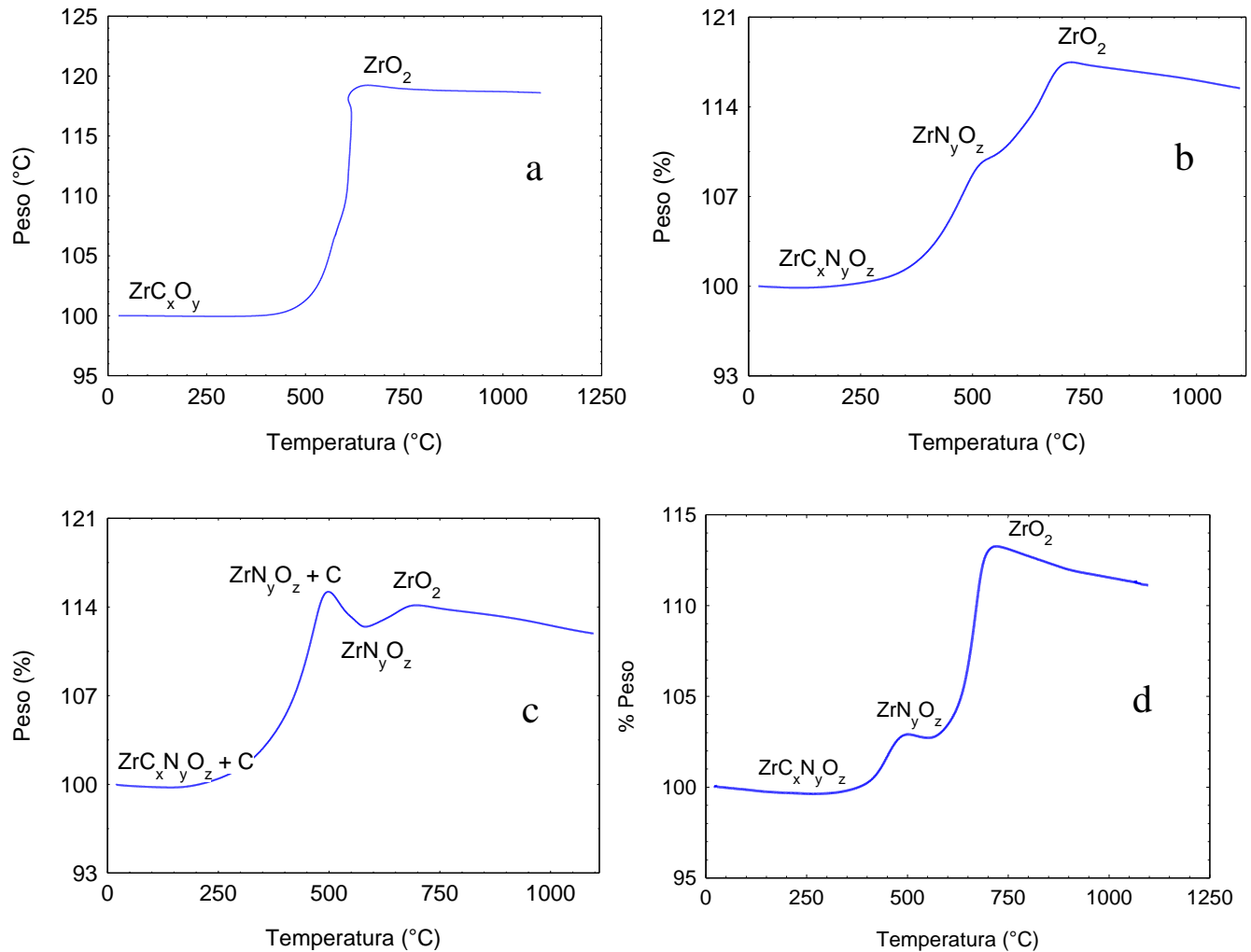


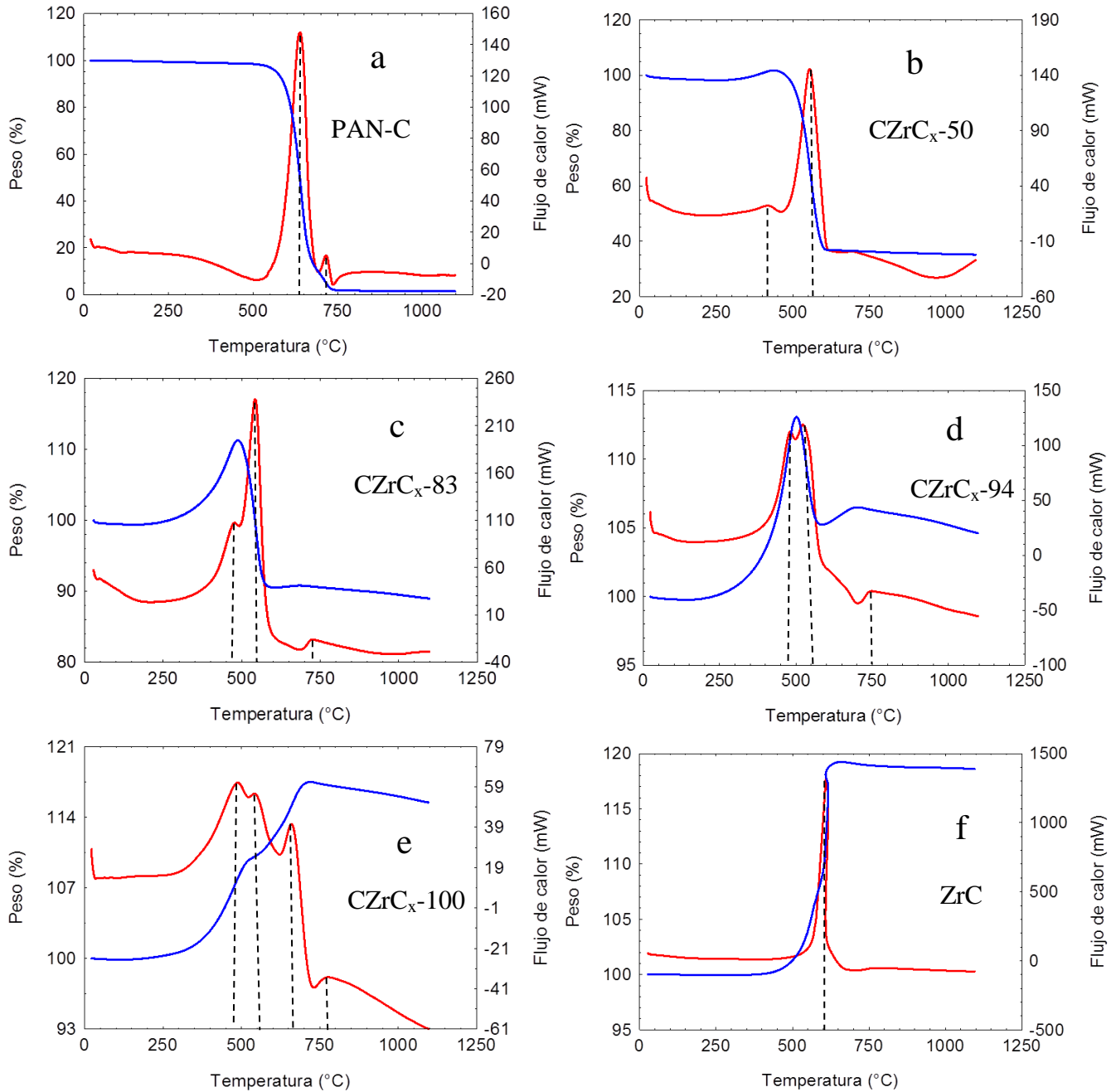
Figura 63. Curvas TGA: (a) ZrC, (b) CZrC<sub>x</sub>-100, (c) CZrC<sub>x</sub>-94 y (d) N-ZrO<sub>2</sub>.

Comparando el oxicarbonitruro de zirconio con el carburo de zirconio, este último exhibe la tasa más alta de ganancia máxima de peso, así como la mayor temperatura de inicio de la oxidación, esto indica que en tales condiciones, la fase del carburo de zirconio es bastante más estable que las fases de oxicarbonitruro de zirconio.

Este análisis también ilustra la alta reactividad del oxicarbonitruro de zirconio nanocrystalino obtenido, ya que éste empieza a oxidarse en aire a partir de los 90 °C (caso de los materiales con menores contenidos de carbono libre), en comparación con la oxidación del ZrC estequiométrico de referencia microcrystalino que comienza a oxidarse a 360 °C bajo las mismas condiciones.

La Figura 63 (d) corresponde a la oxidación de la muestra que se obtuvo a partir de la reacción de nitruración del óxido de zirconio sin fuente precursora de carbono (N-ZrO<sub>2</sub>), corroborando que es una fase de oxicarbonitruro de zirconio. La reacción de oxidación de esta muestra se lleva a cabo en dos etapas (sin el efecto de la oxidación debido al carbono libre), donde la primera transición se debe al aumento de peso por la incorporación de oxígeno y la eliminación del carbono de la red cristalina a 295 °C aproximadamente obteniendo el ZrN<sub>y</sub>O<sub>z</sub> como compuesto intermedio, la segunda transición se observa que comienza a 560 °C aproximadamente, y se debe a la incorporación del oxígeno y a la

eliminación del nitrógeno de la red cristalina del oxinitruro de zirconio, obteniendo óxido de zirconio como fase final alcanzando un total de 11% de ganancia de peso de material refractario y con poca pérdida de peso posterior debido a posibles impurezas en la matriz. La oxidación del N-ZrO<sub>2</sub> presenta el mismo comportamiento que la muestra CZrC<sub>x</sub>-100, donde el proceso de oxidación tiene lugar en dos etapas, pero con diferencias en las tasas de ganancia de peso en dichas etapas.



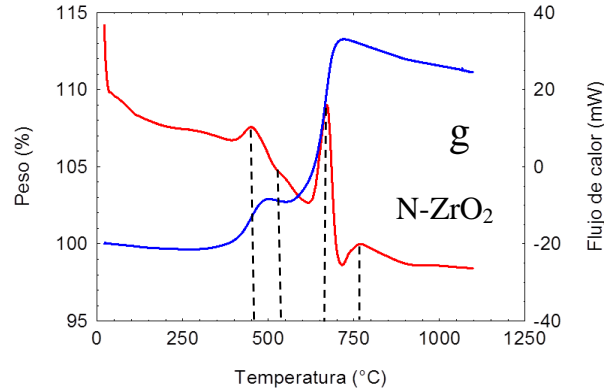


Figura 64. Curvas TGA-DSC: (a) carbono derivado del PAN, (b)  $\text{CZrC}_x\text{-50}$ , (c)  $\text{CZrC}_x\text{-83}$ , (d)  $\text{CZrC}_x\text{-94}$ , (e)  $\text{CZrC}_x\text{-100}$ , (f)  $\text{ZrC}$  y (g)  $\text{N-ZrO}_2$ .

En la Figura 64 se muestran simultáneamente las curvas de TGA y DSC para comparar el efecto de la oxidación térmica de los materiales seleccionados. La Figura 64 (a) presenta una fuerte reacción exotérmica que se caracteriza por un pico de flujo de calor agudo que se produce alrededor de los 638 °C coincidente con la pérdida total de peso debido a la oxidación del carbono, seguido de un pequeño pico exotérmico a 715 °C posiblemente debido a la eliminación del nitrógeno contenido en la matriz y a 850 °C se evidencia un efecto exotérmico (posiblemente debido a impurezas en la matriz).

La Figura 64 (b) presenta a 415 °C un débil pico exotérmico que se corresponde con el aumento en peso de la curva de TGA debido a la oxidación de la fase del oxicarbonitruro de zirconio con el desprendimiento de carbono de la red cristalina e incorporación de oxígeno del material, seguido de los picos exotérmicos asociados a la oxidación del carbono libre a 560 °C y a impurezas en el material, no se observan efectos exotérmicos debido a la eliminación del contenido de nitrógeno en la matriz.

La Figura 64 (c) presenta un aumento en la intensidad del pico a 475 °C, correlacionado con el aumento de la ganancia de peso debido a la eliminación del carbono de la fase de oxicarbonitruro de zirconio, seguido de un pico exotérmico debido a la oxidación del carbono libre a 540 °C, a 720 °C se observa efectos exotérmicos posiblemente debido a la oxidación debido a posibles impurezas en el material sin la aparición de un pico exotérmico debido a la eliminación de nitrógeno de la red cristalina del mismo.

La Figura 64 (d) presenta un pico de oxidación a 480 °C debido a la eliminación del carbono de la red cristalina, seguido de un pico exotérmico de poca intensidad por la oxidación del carbono libre a 520 °C, luego a 660 °C se evidencia un débil pico exotérmico coincidente con una ganancia de peso debido a la eliminación del nitrógeno de la red cristalina y a 740 °C efectos exotérmicos debido a posibles impurezas.

La Figura 64 (e) presenta un pico exotérmico de oxidación del oxicarbonitruro de zirconio a 480 °C debido a la eliminación del carbono de la red cristalina, la oxidación del carbono residual se muestra más claramente en el termograma de DSC que en el correspondiente TGA, observando un segundo y débil pico exotérmico a 550 °C por la oxidación del carbono residual, un tercer pico exotérmico de mayor intensidad a 660 °C debido a la oxidación del oxinitruro de zirconio por la eliminación de nitrógeno de la red cristalina y a 770 °C un cuarto efecto exotérmico asociado a la oxidación de posibles impurezas del material.

La Figura 64 (f) presenta un intenso pico a 600 °C debido a una reacción exotérmica debido a la oxidación del carburo de zirconio por la eliminación del carbono contenido en la red cristalina del material de referencia e incorporación del oxígeno en el mismo. A 780 °C aproximadamente se observan débiles efectos exotérmicos debido a posibles impurezas en la muestra.

La Figura 64 (g) presenta un efecto endotérmico hasta los 250 °C confirmado por una pequeña pérdida de peso, posiblemente debido a la eliminación de agua absorbida, seguido de un pico exotérmico a 450 °C debido a la oxidación del oxicarbonitruro de zirconio con la correspondiente eliminación del carbono de la red cristalina, seguido de un segundo pico exotérmico de mayor intensidad correspondiente a la oxidación del oxinitruro de zirconio asociado a la eliminación del nitrógeno de la red cristalina y a 760 °C se aprecian efectos exotérmicos debido a posibles impurezas en la muestra.

A partir de los análisis obtenidos se puede deducir que las cantidades iniciales de carbono en las muestras de partida tienen un efecto directo en la cantidad de pérdida de carbono durante la oxidación térmica, con cantidades iniciales más altas del porcentaje de carbono aumenta la tasa de pérdida de carbono en la oxidación. El comportamiento de la oxidación del oxicarbonitruro de zirconio ( $ZrC_xN_yO_z$ ) no está influenciado significativamente por el oxígeno ni el contenido de carbono libre, parece estar gobernado por las relaciones de C/Zr y N/Zr, cuando  $x \gg y$ , las fases de  $ZrC_xN_yO_z$  se comportan como el oxcarburo de zirconio ( $ZrC_xO_z$ ) cuando son calentados en aire. Para  $y \gg x$ , sin embargo la oxidación se parece a las fases de oxinitruros de zirconio ( $ZrN_yO_z$ ), necesitando mayores temperaturas para la obtener  $ZrO_2$ .

Es posible explicar que los materiales obtenidos con mayores rendimientos cerámicos pueden estar formados principalmente por dos fases de oxicarbonitruros de zirconio, obtenidas por dos mecanismos distintos bajo las mismas condiciones de síntesis, una fase de  $ZrC_xN_yO_z$  con  $x \gg y$  (muestras con carbono derivado del PAN y óxido de zirconio como precursor) vía reducción carbotérmica y otra fase con  $y \gg x$  (sin precursor de carbono derivado del PAN) que aparece como una capa superficial dorada muy fina vía nitruración carbotérmica del  $ZrO_2$  en exceso sobre la superficie de la matriz esférica derivada del PAN, debido a que el óxido se encuentra en contacto con carbono muy reactivo, esto puede explicar la gran cantidad de la fase de  $ZrC_xN_yO_z$  formado en los productos finales. Esto se observa claramente mediante SEM-EDX.

### 3.12 Porosimetría

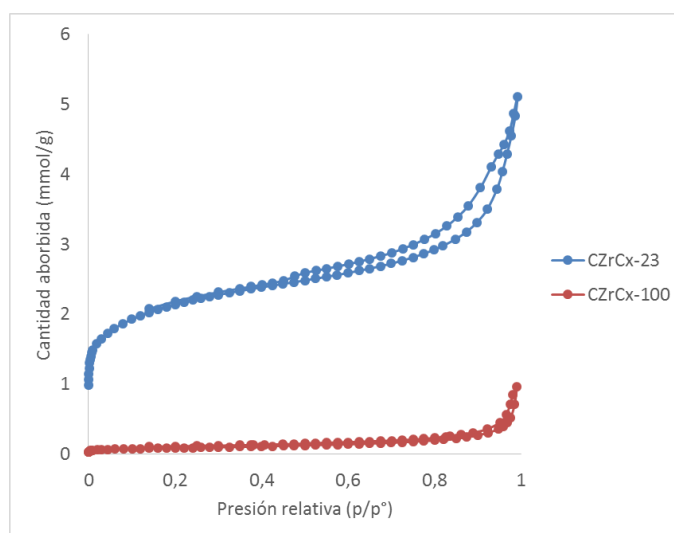


Figura 65. Isotherma de adsorción de  $N_2$  de las muestras  $CZrC_x-23$  y  $CZrC_x-100$ .

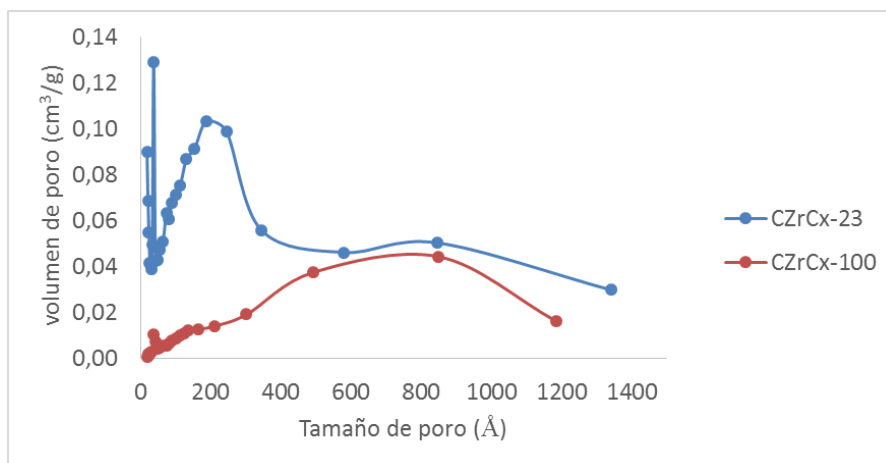


Figura 66. Volumen y distribución de tamaños de poros correspondiente a las muestras CZrC<sub>x</sub>-23 y CZrC<sub>x</sub>-100.

La estructura porosa de los cerámicos resultantes se caracterizó mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno, como se muestra en la Figura 65. Todas las isothermas obtenidas en este análisis para los distintos materiales presentan la forma típica de una isoterma tipo IV sólidos con una superficie no porosa muy uniforme [111]. La forma de la histéresis presente en cada una de las isothermas de adsorción de las muestras estudiadas que presentan mayores áreas superficiales son del tipo H4 correspondientes usualmente a sólidos consistiendo de agregados o aglomerados de partículas formando ranuras tipo poros (laminas o partículas en forma de cubo), uniformes o no uniformes en su tamaño y/o forma.

Los resultados del volumen de poro acumulativo y diámetro medio de poro del adsorbente se representan en la Figura 66, donde se aprecia que las mayores áreas superficiales se deben a un moderado volumen de poros con menores tamaños de los mismos.

En la Figura de t-plot se observa que los materiales que contienen fracciones volumétricas de carbono libre alrededor del 50% (redimientos cerámicos entre el 50 y 70%) presentan las mayores áreas superficiales externas. La distribución de poros calculado mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) se muestra en la Figura 66, confirma que los materiales obtenidos muestran distribuciones jerárquicas mesoporosas. La muestra CZrC<sub>x</sub>-23, de mayor área superficial (con alrededor de 46% carbono libre) presenta un volumen de poro igual a 0,1286 cm<sup>3</sup>/g con amplio rango de distribución de microporos (< 2 nm) y mesoporos. La muestra con mayor rendimiento de oxicarbonitruro de zirconio (CZrC<sub>x</sub>-100) tiene un máximo volumen de poro igual a 0,0324 cm<sup>3</sup>/g con pequeños poros distribuidos estrechamente (con máximo picos de poros en 2,5 y 3 nm) y con tamaños mayores a 4 nm ampliamente distribuidos.

El volumen de poros y el área superficial específica de los materiales medidos a partir de las isothermas de adsorción se listan en la tabla 7. Es evidente que los materiales con rendimiento cerámico intermedio exhiben un volumen bastante mayor de poros y de área superficial específica.

MUESTRA	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)	t-Plot área externa microporo (cm <sup>2</sup> /g)
CZrC <sub>x</sub> -0,1	2,31	0,019	51,89	2,18
CZrC <sub>x</sub> -0,5	6,89	0,030	29,05	3,71
CZrC <sub>x</sub> -1	8,25	0,039	29,78	4,46
CZrC <sub>x</sub> -5	36,51	0,085	19,25	21,77
CZrC <sub>x</sub> -10	111,05	0,111	10,55	60,89
CZrC <sub>x</sub> -23	161,42	0,127	8,17	104,06
CZrC <sub>x</sub> -50	152,17	0,160	8,01	118,33
CZrC <sub>x</sub> -68	134,76	0,2371	11,22	96,93
CZrC <sub>x</sub> -83	117,25	0,246	10,66	101,07
CZrC <sub>x</sub> -94	26,59	0,118	22,52	21,54
CZrC <sub>x</sub> -100	6,92	0,0324	23,20	5,44
PAN	9,02	0,080	31,00	8,52
C-PAN	1,73	0,007	11,72	1,26
N-ZrO <sub>2</sub>	4,89	0,012	22,79	1,29
ZrO <sub>2</sub>	6,32	0,037	18,15	4,96

Tabla 7. Parámetros de porosidad característicos de los materiales obtenidos.

La mayoría de los poros de los materiales se definen como mesoporosos [112] que consisten en una relativa amplia distribución de tamaños de poros entre 2 y 50 nm.

La estructura porosa del cerámico obtenido a partir de la nitruración del óxido de zirconio (N-ZrO<sub>2</sub>) presenta un máximo volumen de poro igual a 0,0007 cm<sup>3</sup>/g, conteniendo mesoporos jerárquicos con distribuciones estrechas de pequeños poros con máximos picos en 7 y 11 nm y distribuciones amplias para poros más grandes.

En la Figura 67 (a) se muestra las áreas superficiales medidas a partir de las isotermas de sorción utilizando el método BET (representado en azul) y las áreas externas de los microporos obtenidos por el método t-Plot (en rojo) en función del rendimiento porcentual del cerámico ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. El análisis de las distribuciones de tamaño de poros de las esferas de oxicarbonitruros de zirconio fue determinado por el método BJH.

Como se puede observar en la Figura 67 (a) el área superficial es fuertemente dependiente de la proporción relativa entre las fases de ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> y del carbono libre presentes en los materiales. El aumento de la fracción de ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> en la matriz de carbono derivado del PAN incrementa el área superficial hasta obtener un máximo de 161 m<sup>2</sup>/g para una fracción del 54% de la fase cúbica, donde el producto final del material es una mezcla de ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> + C-PAN, con área superficial de un orden de magnitud mayor que el carbono derivado del PAN con área superficial igual a 1,7 m<sup>2</sup>/g, como consecuencia de la posible formación de especies grafíticas de carbono en los materiales. Luego el área superficial disminuye a mayores fracciones del ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> por la disminución del carbono libre en la estructura cerámica obtenida, hasta alcanzar un mínimo de 5,44 m<sup>2</sup>/g para el material CZrC<sub>x</sub>-100.

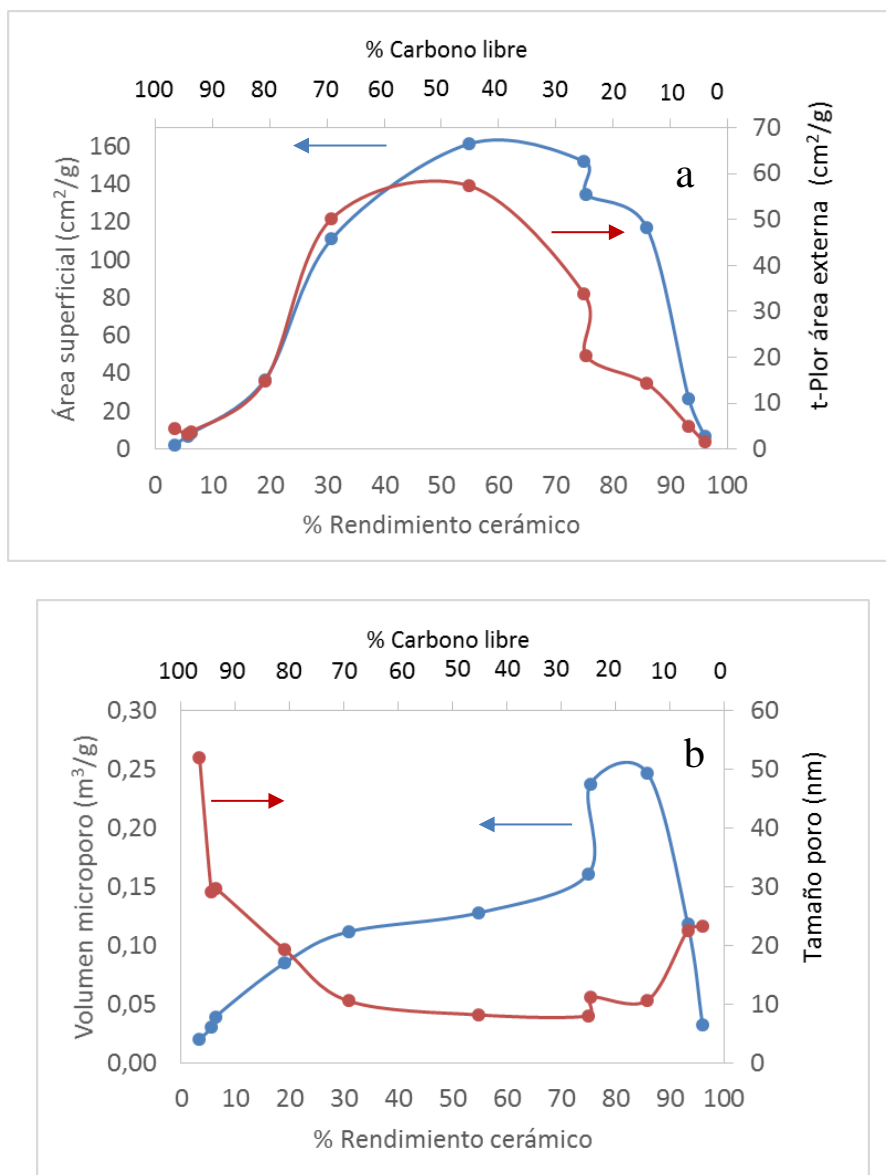


Figura 67. (a) Dependencia del área superficial con el rendimiento cerámico ( $ZrC_xN_yO_z$ ) y con el área superficial externa (b) dependencia del volumen y tamaño de poro con el rendimiento cerámico.

Observaciones SEM/TEM reveló la presencia de una matriz mucho más importante de carbono poroso residual que reviste los granos de  $ZrC_xN_yO_z$  para las composiciones de los materiales con mayores áreas superficiales.

La evolución del área superficial específica puede interpretarse como una consecuencia de la liberación de CO gaseoso durante el proceso carbotérmico a altas temperaturas. La formación de la fase de  $ZrC_xN_yO_z$  procede a través de la reducción carbotérmica del óxido de zirconio por el carbono, el monóxido de carbono se produce como producto gaseoso. Cuando hay mayor contenido de carbono presente, la reducción procede de forma más fuerte, y la fase de  $ZrC_xN_yO_z$  y CO son formados. La evolución del monóxido de carbono gaseoso conduce a la porosidad, que es responsable de la gran área superficial en los materiales. Esta hipótesis del control de porosidad debida a la formación de canales

por la formación de los productos gaseosos de la reacción de reducción carbotérmica se puede corroborar mediante la Figura 67 (b) donde se muestra la evolución del volumen y tamaño de poro con el rendimiento cerámico.

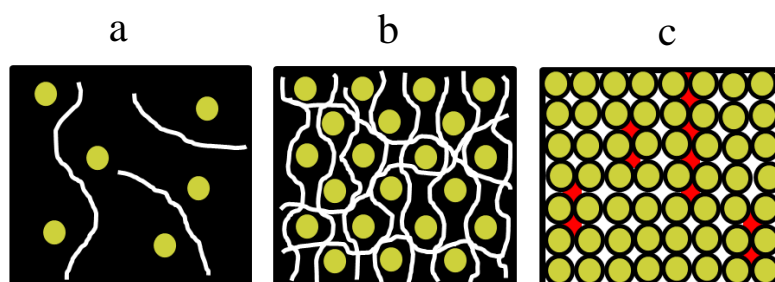


Figura 68. Mecanismos del control de porosidad.

En la Figura 68 se muestra la representación esquemática de 3 muestras con diferente contenido de carbono residual luego de la reducción carbotérmica de los precursores. Los puntos dorados representan los dominios del  $ZrC_xN_yO_z$ , mientras que el negro representa los dominios debido al exceso de carbono mostrando canales (porosidad) creados por la liberación de las especies gaseosas durante la reacción carbotérmica. La zona en rojo representa la formación de la fase de  $N-ZrO_2$  con baja área superficial, debido a la carbonitruración del exceso de óxido de zirconio

El caso (a) corresponde a los materiales de baja fracción volumétrica de  $ZrC_xN_yO_z$ , donde éstas partículas se encuentran mucho menos dispersa en el volumen de la muestra, y por lo tanto los canales creados por la liberación de las especies gaseosas durante la reacción carbotérmica son más grandes, dando lugar a un material con un área superficial bajo. El caso (b) corresponde a los materiales con fracciones volumétricas de  $ZrC_xN_yO_z$  alrededor del 50%, donde los canales generados por las especies gaseosas son más numerosos y de menor tamaño. El caso (c) corresponde a los materiales con mayores rendimientos de la fase  $ZrC_xN_yO_z$  conteniendo muy poca fracción de carbono residual, donde hay una disminución de la cantidad de canales creados por los productos gaseosos debido a la sinterización de esta matriz de carbono, también se puede explicar la disminución progresiva del área superficial por el posible taponamiento de los poros por la presencia de otras fases densas, representado como zonas rojas en la matriz, esta explicación de la evolución del área superficial se verifica con los resultados de las isotermas de absorción de nitrógeno y la distribución de volumen y tamaños de poros [113].

### 3.13 Espectroscopía Raman

Dado que la espectroscopía Raman es una herramienta importante en la caracterización de los nanomateriales de carbono, se midieron los espectros Raman de los materiales  $CZC_x-f$  con  $f$  de 0,1 a 100 con el fin de mejorar la caracterización, en particular la evolución del carbono en las muestras obtenidas. La estructura cristalina del  $ZrC$  estequiométrico no presenta espectro Raman de primer orden. Sin embargo, Tuinstra y cols. [114] observaron bandas Raman en  $ZrC_{1-x}$  debido a defectos inducidos. A  $1600\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda gráfica G, la cual se asigna a los modos de elongación de los enlaces carbono-carbono y a  $1330\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda D, la cual se asocia a las vibraciones en el plano debido a imperfecciones estructurales.

Los espectros de los materiales  $\text{CZrC}_x$ -f obtenidos son de hecho los típicos reportados para materiales de nanografito. La frecuencia observada de la banda D de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  es cercana a la frecuencia de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  que se reporta para el grafito policristalino típicamente con tamaño cristalino de aproximadamente  $20 \text{ nm}$ . Por otra parte, la intensidad de la banda D es mayor que de la banda G como también es típicamente observado. Sus intensidades relativas, tamaño y posiciones dan información sobre el grado de orden en la red del carbono [115].

Una inspección más cercana de los espectros Raman de la Figura 69 revela a partir del análisis de la curva que combina un ajuste Gaussiano y Lorentziano de los espectros, se requiere un mínimo de cuatro picos para un ajuste aceptable de la envolvente espectral, con dos bandas anchas y dos bandas agudas adicionales. La interpretación más simple de la presencia de dobles bandas G y D es que hay dos poblaciones de partículas gráficas.

De hecho, el cociente de las intensidades de las bandas D y G derivadas del espectro Raman se puede utilizar para estimar el tamaño cristalino gráfico [116]. Las relaciones  $I_D/I_G$  de los materiales obtenidos caen generalmente en el rango de 1,5 a 3.

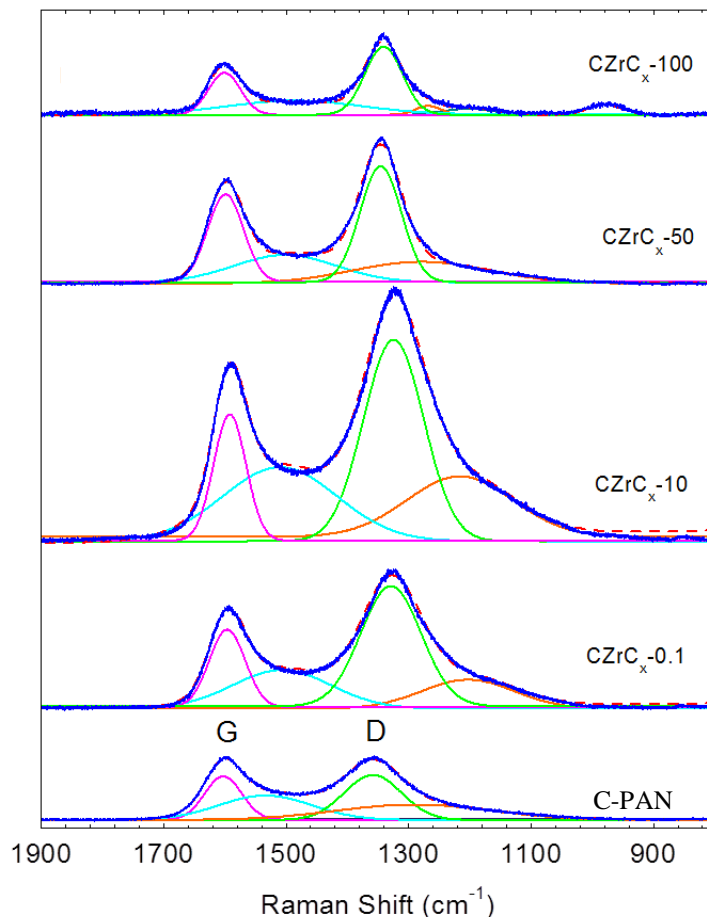


Figura 69. Ajuste del espectro Raman de los materiales  $\text{CZrC}_x$ -0,1 a  $\text{CZrC}_x$ -100 mostrando las bandas D y G típicas del grafito.

Knigth y cols. [117] propusieron la relación entre el tamaño cristalino del grafito con la relación de intensidades de las bandas D y G, los tamaños cristalinos del grafito en las muestras obtenidas se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (19)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser de argón utilizado para obtener los espectros Raman, aplicando esta ecuación a las bandas más estrechas G y D dan tamaños cristalinos en el intervalo 6 - 9 nm para las muestras con fracciones de carbono libre entre el 90 y 70% en peso aproximadamente, en la Figura 65 se representan los tamaños cristalinos de las dos poblaciones de nanografito en las muestras sintetizadas, para las bandas más anchas en el lado de frecuencias Raman más bajas, el rango de tamaño cristalino determinado es de 13 a 24 nm. Las dimensiones cristalinas derivadas del grafito a partir de la forma de las bandas G y D de 6 - 9 nm son del orden similar a los 2 nm medido a partir de las difracciones de rayos x de las muestras que mostraron claras reflexiones de grafito. Las dimensiones cristalinas para la fase de grafito son bastante mayor en orden de magnitud que las dimensiones cristalinas de la fase de oxicarbonitruro de zirconio con contenidos alrededor del 70% de carbono libre, para menores contenidos de carbono libre gráfitico las dimensiones cristalinas gráficas son alrededor de 10 nm, valores menores al tamaño cristalino de las fracciones del oxicarbonitruro de zirconio que rondan los 40 nm.

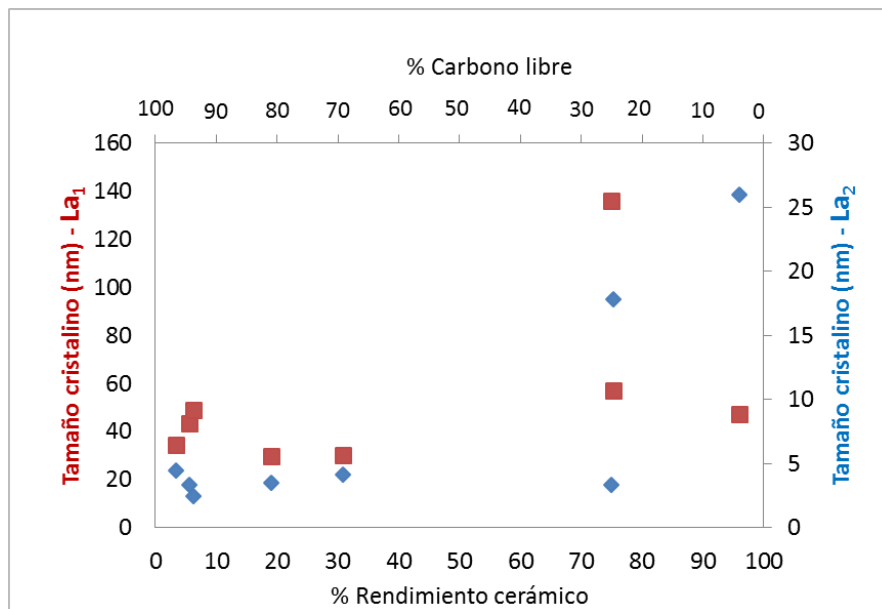


Figura 70. Tamaño cristalino de las dos poblaciones de nanografito en las muestras sintetizadas, en azul se representan los tamaños debido a las bandas más anchas a menores frecuencias Raman y en colorado a las poblaciones correspondiente a las de mayores frecuencias Raman.

Por otro lado, la espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para determinar el número de capas del grafeno, las bandas principales del grafeno son el G y 2D, la banda 2D es el sobre-tono de la banda D, la cual se localiza en  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y está asociada al desorden estructural del grafeno. Entonces una muestra de grafeno, libre de defectos, no presenta la banda D. La intensidad y la forma de las bandas G

y 2D ayudan a determinar el número de capas de grafeno, por ejemplo, para una capa de grafeno la banda 2D es de 3 a 4 veces más intensa que la banda G [118]. Para materiales con fracciones volumétricas menores al 20% de carbono libre la banda 2D aumenta de intensidad con la disminución de esta fracción de carbono gráfico nanométrico, sugiriendo que alrededor de 5 capas de carbono se ensamblaron en la muestra de mayor rendimiento del oxicarbonitruro de zirconio, esto se supone debido a que el tamaño de la banda 2D con respecto a G es muy pequeña para ser una sola capa de grafeno.

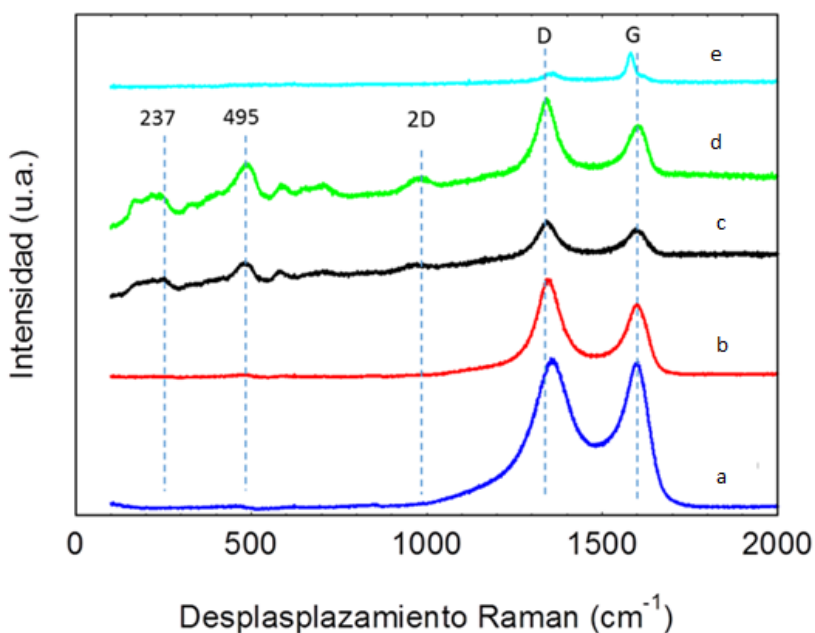


Figura 72. Espectros Raman: (a) CZrCx-1, (b) CZrCx-50, (c) CZrCx-94, (d) CZrCx-100 y (e) ZrC.

En la Figura 72 se aprecia dos fuertes bandas características del enlace Zr - N alrededor de 237 y 495  $\text{cm}^{-1}$ , cuyas intensidades aumentan con el contenido de zirconio incorporado en las muestras.

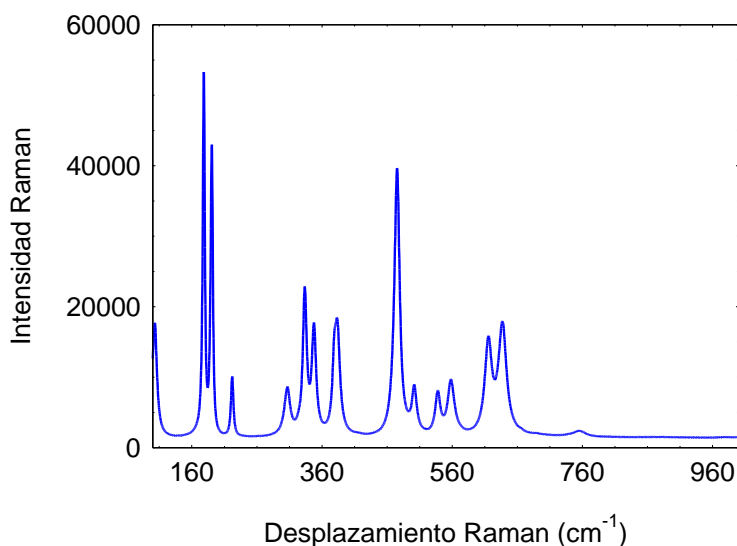


Figura 73. Espectro Raman característico del óxido de zirconio monoclinico.

El  $\text{ZrO}_2$  no se observa en los difractogramas de XRD a temperatura ambiente luego de la reacción de reducción carbotérmica, posiblemente por la presencia de partículas cristalinas de  $\text{ZrO}_2$  muy pequeñas (menos de 10 nm) para ser detectadas por XRD, por lo que aparecen como material amorfo [119]. Sí es posible revelar bandas Raman características del  $\text{ZrO}_2$  monoclinico en todas las muestras sintetizadas (fase estable a temperatura ambiente [120]), confirmando de esta manera que los materiales consisten en oxicarbonitruro de zirconio y carbono residual nanografítico.

## CAPITULO 4 Fabricación de matrices inertes por intercambio iónico

### 4.1 Generalidades

La hidrolizabilidad es la característica química más importante del PAN en relación con este capítulo, ya que las esferas de poliacrilonitrilo (PAN) se utilizan como sustratos eficaces para generar grupos carboxilatos. PAN se puede hidrolizar tanto en la presencia de bases o ácidos y en medios neutros.

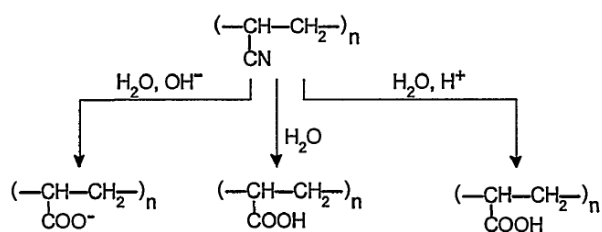


Figura 69 74. Esquema de la hidrolizabilidad del PAN.

La hidrólisis alcalina de PAN se produce fácilmente por la acción de potasio acuoso o hidróxido de sodio en medios homogéneos, por ejemplo, una solución de PAN en dimetilformamida, dimetil sulfóxido o en soluciones acuosas concentradas de tiocianato de sodio. En estas condiciones, las temperaturas moderadas (30 - 50 ° C) son suficientes para que se produzca la hidrólisis. Aparentemente, temperaturas más altas y mayores concentraciones de hidróxido alcalino acelera la reacción. En estos casos, los grupos nitrilo se transforman en carboxamidas y más en carboxilatos; por lo tanto, el producto final es el ácido poliacrílico [121].

Bajo condiciones de hidrólisis, los grupos nitrilos polimerizan en cierta medida a grupos de  $(\text{C} = \text{N})_n$ , los que finalmente también se hidrolizan a carboxilatos. La formación transitoria de los grupos  $(\text{C} = \text{N})_n$  conjugados va acompañada por una fuerte coloración de amarillo a rojo oscuro. Reacciones paralelas durante la hidrólisis resultan en una degradación lenta del PAN, que se manifiesta por una disminución en su peso molecular [122]. Al principio, la hidrólisis alcalina es lenta, pero se acelera debido a la formación de carboxilatos en la cadena de polímero [123, 124]. A mayores grados de hidrólisis, cuando el polímero ya contiene un gran número de grupos carboxilatos, la hidrólisis es de nuevo más lenta. La razón es por ser más difícil el acceso de los aniones hidroxilo para las moléculas de polímero con carga negativa, como resultado de la repulsión electrostática.

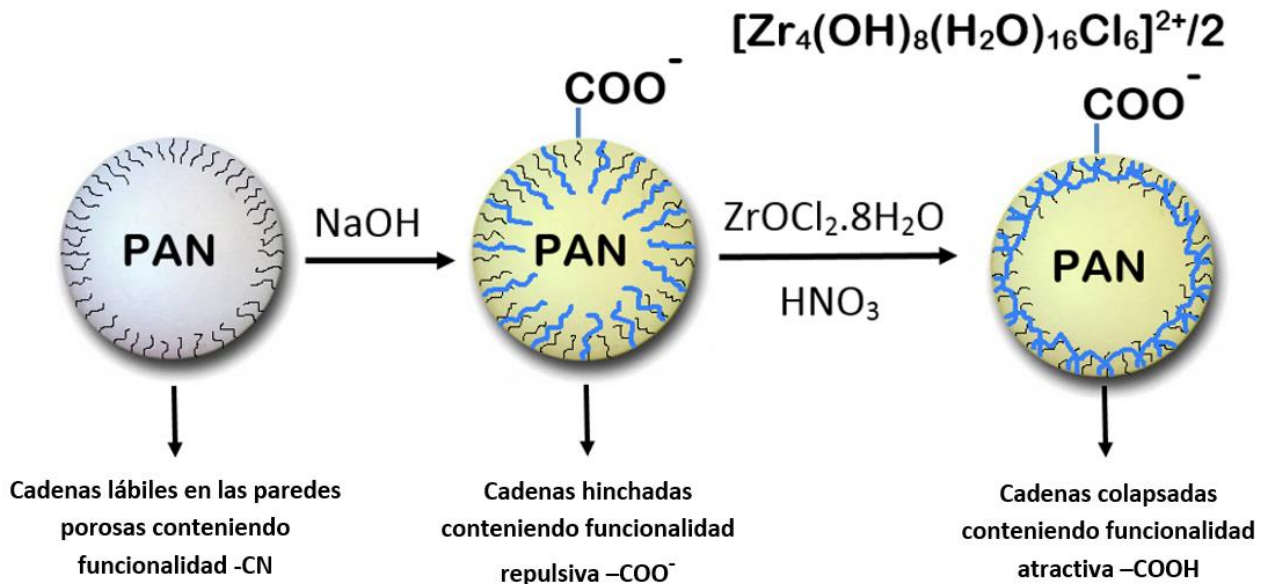


Figura 75. Esquema del método de la modificación química del PAN.

Se conoce que los adsorbentes que contienen grupos carboxílicos tienen una alta capacidad de formación de complejos [125-127]. El PAN es adecuado para la unión de estos grupos, lo que les hace buenos adsorbentes formadores de complejos para iones de metales pesados [128].

Se sabe que el tratamiento con NaOH a membranas de PAN resulta en una reducción del tamaño de poros, causado por el hinchamiento del polímero, que a su vez reduce su permeabilidad hidráulica.

La reducción en el tamaño de poro es debido al hinchamiento de las cadenas de PAN lábiles sobre la superficie de los poros [129-132].

Lohokare y cols. [133] postularon que en el tratamiento con NaOH o KOH, el hinchamiento es predominantemente debido a la interacción repulsiva de cadenas de polímeros lábiles que llevan grupos  $COO^-$  (como se muestra en la Figura) y no solo por la absorción del agua. La funcionalidad carboxílica estaría en la forma  $COONa$  o  $COOK$ , la cual sigue estando ionizada, dejando con carga negativa neta en la superficie del PAN, provocando interacciones repulsivas entre las cadenas lábiles que llevan estos grupos. Esta predominante repulsión de cadenas causa el hinchamiento, lo que resulta en la reducción del tamaño de poro y flujo de agua. Al tratarlo seguidamente con HCl se produce el deshinchamiento conduciendo al aumento en el tamaño de los poros y al aumento del flujo de agua debido al aumento de la hidrofiliadad. La insolubilidad del PAN fue explicado por Yang y cols. [134], ya que no todos los grupos nitrilo en la misma cadena molecular se convierten en grupos carboxílicos o las cadenas moleculares hidrolizadas pueden enredarse con otras cadenas de PAN no hidrolizadas.

En esta sección se utiliza como precursor de zirconio el cloruro de zirconilo ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) para incorporar por intercambio iónico al PAN modificado debido a la existencia en solución de la especie tetramérica como se indica en la Figura 75, donde Singhal y cols. [135] demostraron que la especie octámera  $Zr_8(OH)_{20}(H_2O)_{24}Cl_{12}$  existe en equilibrio con la especie tetramérica  $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_6^{2+}$  tal que para 0,05 M de Zr (IV) en soluciones altamente ácidas ( $[H^+] \geq 0,6$  M), la especie predominante es la tetrámera, y en condiciones de  $[H^+] \leq 0,05$  M la especie octámera es la predominante. El equilibrio entre las dos especies se describe como sigue:



En la Figura 76 se muestra la distribución de las especies tetrámera y octámera de los iones de zirconio en función del pH de las soluciones.

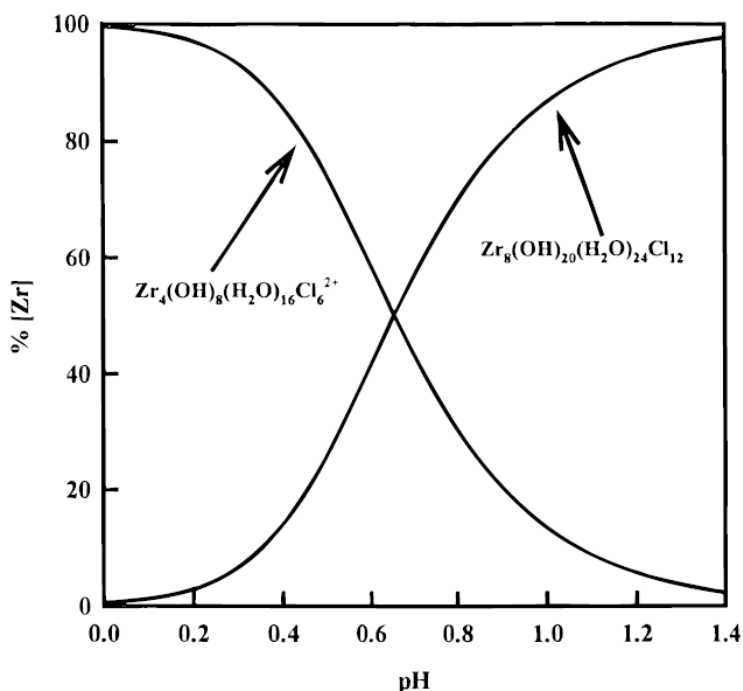


Figura 76. Equilibrio entre las especies tetrámera y octámera de zirconio en solución.

## 4.2 Incorporación de Zr a la matriz de PAN por intercambio iónico

### 4.2.1 Modificación química del PAN con hidróxido de sodio

Para esto 3 gramos de esferas porosas secas de PAN fueron inmersas en 200 mL de una solución al 20% en peso de NaOH por 30 minutos a 60 °C, luego el adsorbente modificado es lavado vigorosamente con agua hasta comprobar que el pH del agua de lavado se mantiene neutro y seguido es secado en estufa bajo vacío a 60 °C hasta peso constante antes de su uso en los experimentos de adsorción.

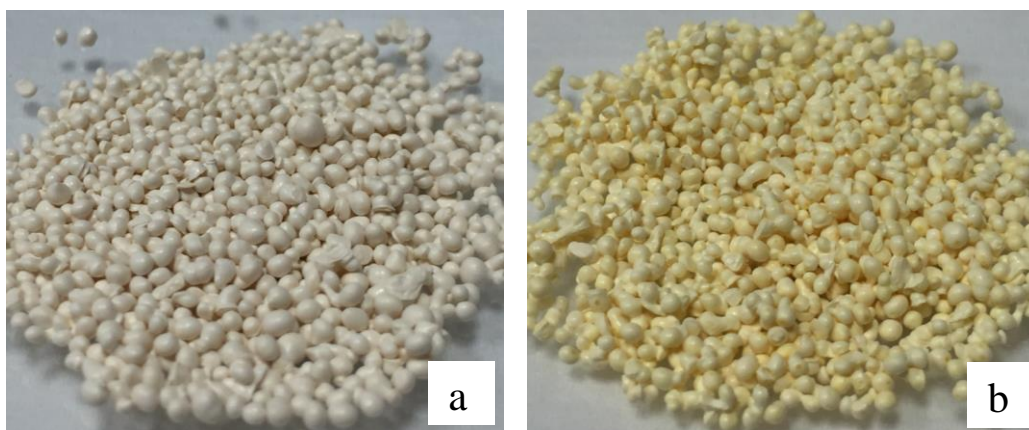


Figura 77. Imágenes ópticas de las esferas típicas: (a) PAN; (b) PAN modificado.

#### 4.2.2 Adsorción de zirconio

Se realizaron experimentos de contacto para evaluar la adsorción de zirconio llevados a cabo en modo por lotes variando la relación masa de las esferas de PAN modificado y el volumen de la solución conteniendo la especie iónica de zirconio, se varía la masa del PAN modificado entre 0,0087 y 0,1502 g y manteniendo a 1 mL el volumen de la solución tetramera de zirconio, con un tiempo de contacto de 16 horas a temperatura ambiente por medio de agitación suave provisto de un agitador rotatorio a una tasa de 225 rpm. La especie iónica tetramera de zirconio  $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_6^{2+}$  se utiliza como sorbato en este estudio, el cual se preparó a partir de una solución de Zr (IV) de concentración 0,05 M, disolviendo  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  cristalino en una solución 1 M de  $HNO_3$ .

La adsorción del metal se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{(C_0 - C_f)V}{1000m} \text{ (mg/g)} \quad (21)$$

Y la eficiencia de adsorción (%) fue calculado mediante:

$$\text{Eficiencia \%} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (22)$$

Donde V es el volumen de la solución de contacto (ml),  $C_0$  es la concentración inicial del ion metálico (mg/L),  $C_f$  es la concentración de equilibrio (mg/L) y m es el peso del adsorbente (g). La concentración de equilibrio  $C_f$  se calcula a partir de la concentración residual del sorbato en la solución equilibrada. Las concentraciones inicial y de equilibrio fueron cuantificadas por TXRF.

La cantidad óptima de adsorbente se puede obtener mediante el uso de cantidades variables. El efecto de la dosis de PAN modificado para la adsorción de zirconio se puede apreciar en la Figura 78, la curva en rojo representa la capacidad de adsorción, indicando que la cantidad del metal adsorbido por unidad de cantidad de adsorbente disminuye significativamente con el aumento de la masa de adsorbente por unidad de volumen, tal como lo menciona Honeyman y cols. [136]. Se puede atribuir al hecho de que grandes cantidades de sitios activos de adsorción permanecen insaturados, en otras palabras, el aumento de la dosis de adsorbente resultó en una menor capacidad de adsorción durante el proceso de adsorción.

Los resultados de adsorción son pobres, menores a 0,16 mmol Zr/g PAN, que podrían deberse a repulsiones de cargas, efectos estéricos o debido al cambio de morfología de la superficie del polímero modificado químicamente, que impiden la entrada de la especie tetramérica de Zr en la matriz del polímero [137]. En rojo se representa el porcentaje de adsorción de la especie de zirconio por las esferas de PAN modificadas, la cual aumenta al incrementar la relación m/V en las pruebas de contacto. A partir de los resultados de los ensayos de contacto se obtuvo una máxima capacidad de carga igual a 14,65 mg Zr/g PAN para una relación m/V igual a 0,012.

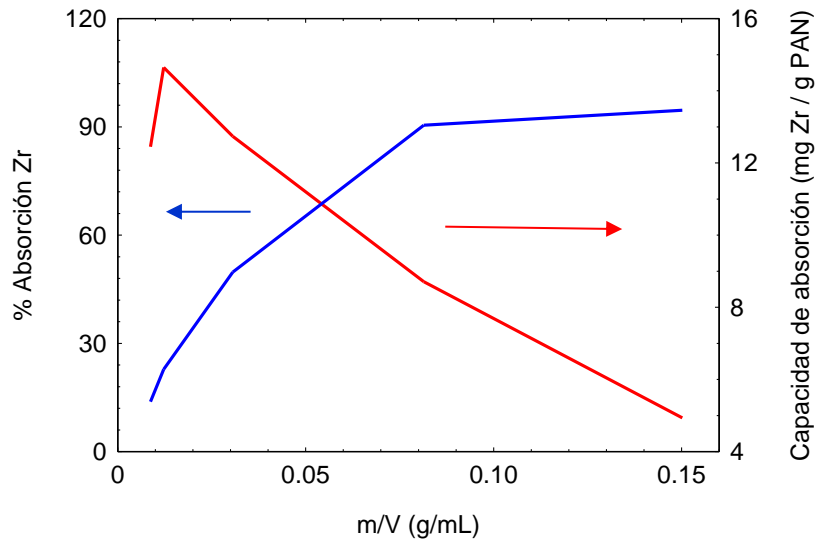


Figura 78. Eficiencia de adsorción y capacidad de adsorción de Zr en el PAN modificado.

#### 4.2.3 Tratamiento térmico de estabilización

Las esferas de PAN que resultaron cargadas con 0,16 mmol de la especie iónica tetramérica de zirconio por gramo de PAN modificado se estabilizan por oxidación tratándolas térmicamente en aire a 230 °C durante 3 horas en la mufla con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

#### 4.2.4 Reacción de reducción carbotérmica

Las muestras pre-oxidadas seguidamente son tratadas térmicamente en horno tubular con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar los 1350 °C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (5%) y mantenidas durante 24 horas en un crisol de grafito. La muestra obtenida mediante esta vía de síntesis se denomina CZrC<sub>x</sub>-IX.

### 4.3 Resultados y discusiones

#### 4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

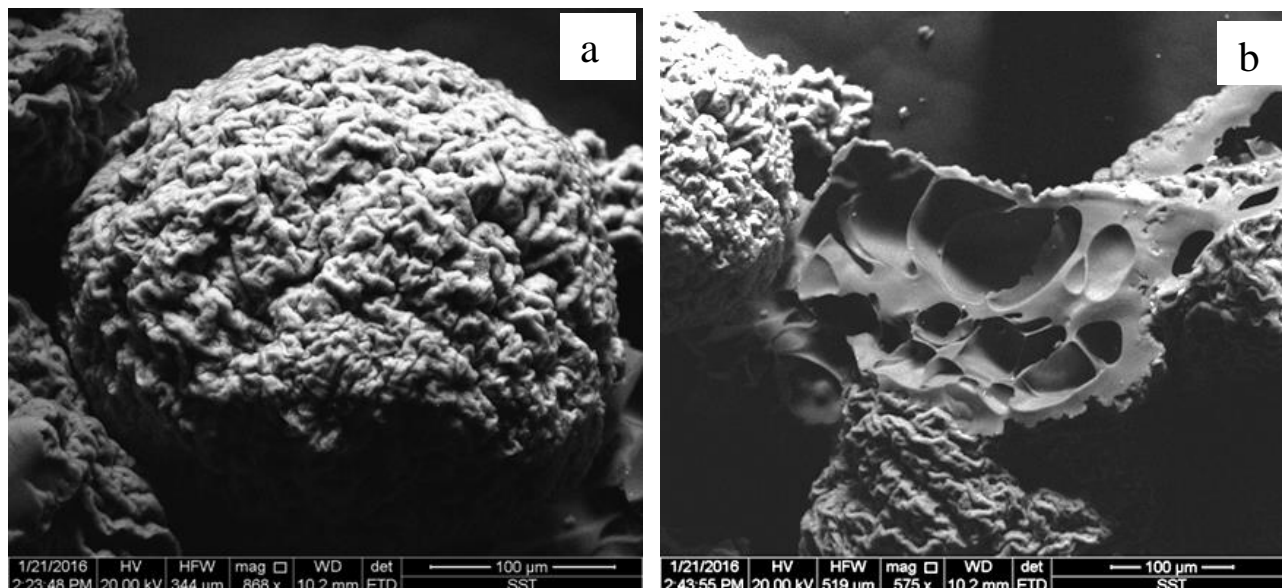


Figura 79. Imágenes SEM de esferas del material CZrC<sub>x</sub>-IX: (a) estructura esférica externa y (b) estructura porosa interna.

Las Figura 79 muestra el resultado del material CZrC<sub>x</sub>-IX obtenido luego de la reducción carbotérmica, donde claramente se aprecia que la morfología superficial de las esferas es bastante rugosa y la arquitectura interna presenta grandes cavidades no radiales, indicando que el polímero se disolvió con el tratamiento alcalino realizado para modificar el PAN. En la tabla 8 se encuentran las composiciones atómicas calculadas (promedio de 5 mediciones) a partir de EDS donde se puede apreciar diferencia en los porcentajes atómicos obtenidos entre la superficie interna y externa del material.

Muestra	Estequiometria	% At. Zr	% At. C	% At. N	% At. O	% At. Hf
Superficie externa	ZrC <sub>7,22</sub> N <sub>0,82</sub> O <sub>0,29</sub>	10,68	77,11	8,80	3,06	0,24
Superficie interna	ZrC <sub>159</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0,81</sub>	0,60	96,30	2,42	0,49	0,11

Tabla 8. Análisis composicional de la superficie externa e interna mediante EDS del material luego de la reducción carbotérmica.

### 4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

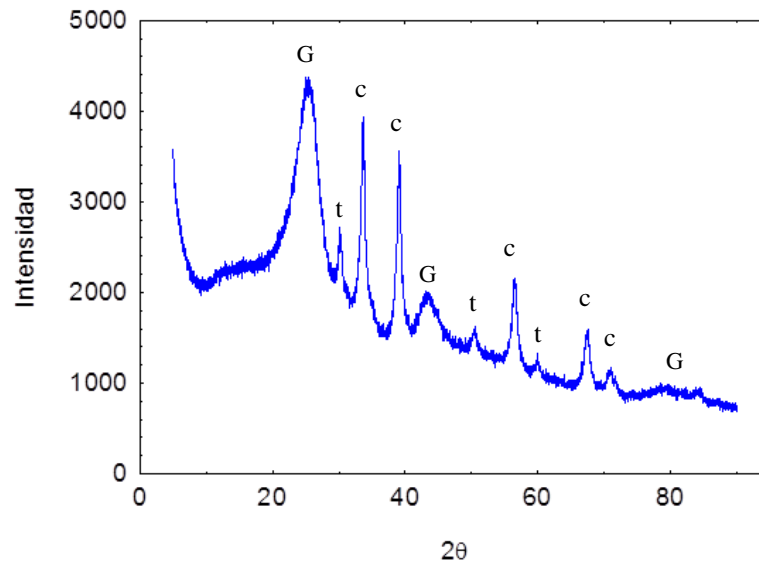


Figura 81. Difractograma de rayos X del CZrC<sub>x</sub>-IX obtenido por el método de intercambio iónico, con la letra c se indican las difracciones características de una fase cúbica, con t la fase de t-ZrO<sub>2</sub> y con G la del grafito.

La Figura 81 muestra el difractograma del material CZrC<sub>x</sub> obtenido por el método de intercambio iónico, el cual muestra un intenso pico de difracción a 25 (2θ), junto con un hombro de difracción alrededor de 44 (2θ), que corresponde a las reflexiones de los planos (002) y (100) de materiales carbonosos, esta fase carbonosa comprende alrededor del 73% según los resultados de Rietveld. También presenta los típicos picos de difracción cúbica, con alrededor del 23% de esta fase cristalina, con tamaño cristalino igual 6,6 nm según los resultados de Scherrer y 4% de fase tetragonal correspondiente a la difracción del óxido de zirconio.

### 4.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial (TGA-DSC)

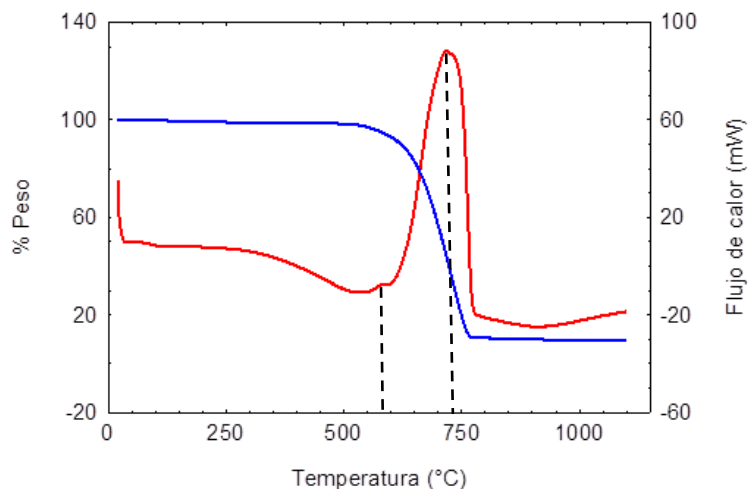


Figura 82. Análisis de TGA-DSC de la muestra oxidada en aire.

A partir de la curva de DSC de la Figura 82 se observa más fácilmente dos etapas de oxidación indicadas con líneas a trazos, donde la primera transición se debe al aumento de peso por la incorporación de oxígeno y la eliminación del carbono de la red cristalina que inicia a 530 °C aproximadamente, corroborado por la presencia de un débil pico exotérmico, la segunda transición que comienza a 593 °C aproximadamente se debe a la pérdida de peso (alrededor del 88,86%) por la oxidación del carbono libre y poca pérdida de peso a mayores temperaturas debido a impurezas. Como resultado final de la oxidación se obtuvo un 9,57% en peso de la muestra inicial, valor residual cercano a la muestra CZrC<sub>x</sub>-1 oxidada y obtenida por el método de infiltración.

#### 4.3.4 Porosimetría

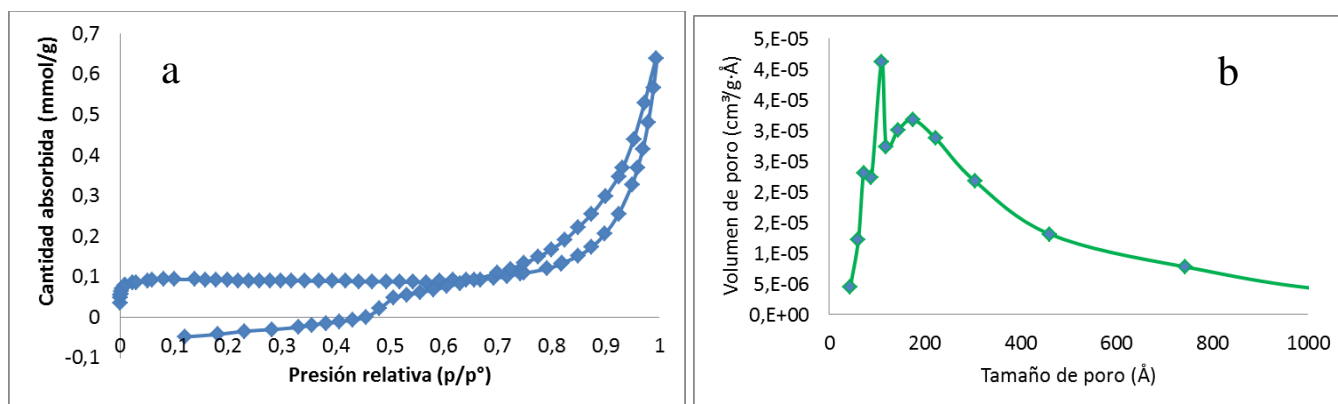


Figura 83. (a) Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y (b) distribución de tamaño de poros.

En la Figura 83 se presenta la estructura porosa caracterizada mediante la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. Está claro que este material exhibe un volumen bastante bajo de poro (0,0004 cm<sup>3</sup>/g) y área superficial específica (6,125 cm<sup>2</sup>/g). La curva de isoterma es de tipo IV, mostrando un lazo incompleto y con valores negativos, esto indica errores en la medición debido a que el material tiene baja área superficial.

La distribución de poros calculado usando el método BJH, confirma que el material cerámico contiene tres grupos de mesoporos, angostas distribuciones de pequeños poros (máximos picos en 7 y 11 nm) y amplias distribuciones de poros más grandes con máximo pico alrededor de 20 nm.

Es interesante comparar el volumen y distribución de poros en el cerámico resultante de sistemas con precursores distintos (método por infiltración y por intercambio iónico) con rendimientos cerámicos similares. Los volúmenes de y tamaños de los poros de CZrC<sub>x</sub>-IX son similares al material CZrC<sub>x</sub>-1. Esto confirma que la formación de los pequeños poros se debe a la reacción de reducción carbotérmica entre el óxido de zirconio y el carbono, y no debido al carbono derivado de la carbonización del PAN ya que este presenta menor volumen de poro.

## CAPITULO 5 Estudio de adsorción

### 5.1 Generalidades

En este capítulo considera el uso de oxicarbonitruro de zirconio como intercambiadores de iones inorgánicos selectivos para la aplicación específica de la producción de Mo-99. La posibilidad de usar una estrategia similar para transmutar los AM generados es algo que se debe considerar. La atención se centra en nuevos materiales, altamente selectivos de intercambio iónico.

Capacidad de intercambio de iones y la selectividad son dos propiedades importantes que contribuyen a la eficiencia de un intercambiador de iones. En términos generales, dos características principales de material de intercambio iónico tienen un efecto directo sobre la selectividad de intercambio iónico: la afinidad y la accesibilidad.

La atracción electrostática tiene un efecto importante en la afinidad de un material de intercambio de iones hacia los iones de carga opuesta, y puede ser manipulado en la síntesis material. La estructura del material por lo general determina si los sitios de intercambio de iones son accesibles para un determinado ion o no. La combinación y el ajuste de la afinidad y la accesibilidad de un material de intercambio de iones alteran su selectividad. Por ejemplo, la afinidad se puede aumentar de manera que la atracción electrostática rompa la capa de hidratación de catión metálico, que a su vez permite que el ion metálico pueda entrar en la estructura interna del material donde se encuentran los sitios de intercambio de iones.

### 5.2 Evaluación de las curvas de adsorción en función del pH

Considerando que los compuestos de oxicarbonitruro de zirconio microesféricos porosos van a ser utilizados como matriz para la incorporación de isótopos fisiles o no fisiles y luego irradiar con neutrones para efectuar reacciones nucleares, por lo que es importante establecer las condiciones de carga. El primer paso es un estudio integral en las propiedades de adsorción de los materiales compuesto en función del pH, y para esto se prepararon soluciones multielementales de 8 ppm aproximadamente de los elementos Ce, Gd y Eu disolviendo  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  en soluciones acuosas de  $HNO_3$  a varios valores de pH utilizado en los experimentos. En este caso los lantánidos se pueden considerar como modelos de los actínidos menores por su semejanza química.

Se prepararon soluciones simples elementales de aproximadamente 2 ppm de Mo, Cs y Sr, también se preparó 8 ppm de U disolviendo  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CsNO_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$  y  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en soluciones acuosas de  $HNO_3$ . Los experimentos de contacto para los estudios de selectividad se realizaron con una relación (V/m) igual a 100 (2,5 ml/0,025 g) donde el volumen es la solución de  $HNO_3$  conteniendo los elementos (U, Mo, Cs, Sr, Ce, Gd y Eu) y la masa son los cerámicos sintetizados, el tiempo de contacto fue de 48 horas con agitación suave provisto por un agitador rotatorio a 225 rpm. Las soluciones después del contacto se filtraron a través de filtros de jeringa hidrofílicas y se midieron las concentraciones iniciales y finales, utilizando PICOFOX para los lantánidos trivalentes y  $UO_2^{2+}$  e ICP-OES para las muestras en contacto con la especie de  $MoO_4^{2-}$ .

El estudio de las isotermas de adsorción es un método amplio para examinar el performance del adsorbente. No sólo proporciona la información de la viabilidad para incorporar y remover analitos, también expresa las propiedades de la superficie y la afinidad del adsorbente [138].

### 5.3 Resultados de las adsorciones

Se investigaron las propiedades de adsorción de los materiales obtenidos en contacto con uranio, tres importantes elementos como productos de fisión (Cs, Sr y Mo) y lantánidos (Ce, Eu y Gd) como simulantes de actínidos menores. Las Figuras 84 a 86 (a) demuestran que el perfil de adsorción de los lantánidos trivalentes y del catión uranilo tanto en el carbono derivado del PAN (C-PAN) y en los oxicarbonitruros seleccionados con variaciones en el contenido de carbono libre (no oxidados parcialmente), la eficiencia de adsorción incrementa a pH superiores a 3, y a menores condiciones de pH relativamente se observa poca captación debido al incremento de la carga positiva sobre las superficies de las muestras evaluadas.

El rango de pH de adsorción de las especies catiónicas en los materiales coincide con el punto isoeléctrico del grafeno, donde Zuccaro y cols. [139] encontraron que es alrededor de 3,3. La superficie del adsorbente es principalmente protonada a pH más bajos, los iones que se esperan absorber también están cargados positivamente, por lo que la adsorción no se ve favorecida. Por el contrario, a medida que se aumenta el pH la superficie adsorbente se carga más negativamente y por lo tanto la adsorción de especies cargadas positivamente es más favorable [140].

Es importante destacar que el grafito tiene un efecto positivo en la adsorción de estos cationes, se hace más evidente que la adsorción del catión uranilo en los oxicarbonitruros presenta el mismo comportamiento de adsorción que en el grafito, la adsorción de los lantánidos en el grafito derivado del PAN exhibe la misma isoterma de adsorción que la del material CZrC<sub>x</sub>-100 y es aproximadamente 5 veces superior. Es importante destacar que a pesar del hecho de que el oxicarbonitruto es relativamente puro (contiene muy poco carbono residual), todavía muestra una adsorción de lantánido apreciable lo que implica que la superficie tiene alguna capacidad inherente de adsorción.

Para evaluar la eficiencia de la adsorción debido a la presencia del óxido de zirconio, se realizan los mismos ensayos de contacto con los materiales de oxicarbonitruros y grafito (C-PAN) antes seleccionados, los cuales fueron parcialmente oxidados mediante el calentamiento en aire con una rampa de 50 °C/min hasta 350 °C y manteniendo esta temperatura durante 30 minutos seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente fuera del horno. También se utiliza ZrO<sub>2</sub> a partir de la oxidación total de la muestra de mayor rendimiento de oxicarbonitruto (CZrC<sub>x</sub>-100), calentando en aire a 5 °C/min hasta 800 °C y manteniendo esta temperatura durante 3 horas, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente. No se observaron cambios drásticos en el área superficial o en el volumen del microporo de las muestras parcial y totalmente oxidadas.

Las Figuras 84 – 86 (b) muestran el comportamiento de adsorción de las especies catiónicas en los diferentes oxicarbonitruros parcialmente oxidados y en contacto con el ZrO<sub>2</sub>, los lantánidos presentaron un efecto negativo, con disminuciones en las eficiencias de las adsorciones de los materiales parcialmente oxidados en comparación con las mismas sin oxidar y captaciones nulas o muy pobres sobre el ZrO<sub>2</sub>, mientras que hay un efecto selectivo de la química superficial de los adsorbentes para el catión uranilo a pH superiores de 4. Este valor posiblemente se relaciona con el punto isoeléctrico (PI) del ZrO<sub>2</sub>, donde Salgaonkar y cols. [141] encontraron que es alrededor de 5,5 donde por encima de este pH la superficie del óxido se encuentra con carga negativa. También puede estar afectado por el punto isoeléctrico del dominio ZrN igual a 5,6 determinado por Streit y cols. [142] y por el PI del dominio ZrC el cual se espera que tenga una influencia similar en las propiedades de adsorción.

El estroncio se adsorbe notablemente por encima de pH 3 mientras que el cesio muestra menor afinidad con los materiales.

La Figura 90 muestra el comportamiento de adsorción del anión molibdato con concentración inicial de 2 ppm en función del pH, para la muestra CZrC<sub>x</sub>-100 con menor cantidad de carbono residual, carbono

derivado del PAN y  $ZrO_2$  derivado de la oxidación completa del  $CZrC_x-100$ . El grafito presenta la menor selectividad, con adsorción alrededor del 70% a pH 3 y poca captación a otros valores de pH. La muestra  $CZrC_x-100$  presenta adsorción del 100% en el rango de pH 1 y 3, baja eficiencia de adsorción a mayores pH, este comportamiento puede ser inherente al material, o deberse a los efectos significantes de la química superficial de las fases del tipo “ZrO” y/o del carbono residual presentes en la muestra. Donde según los puntos isoeléctricos del grafito y del  $ZrO_2$  a pH inferiores de 4 la carga superficial del adsorbente es positiva favoreciendo la adsorción de los iones  $MoO_4^{2-}$ . La muestra de  $ZrO_2$  presenta 100 % de adsorción de la especie aniónica en todo el rango de pH, esto podría explicarse debido a la presencia del  $HfO_2$  como impureza, donde Shim y cols. [143] determinaron que el punto isoeléctrico es igual a 7, a valores menores de este pH la superficie del adsorbente se encuentra principalmente protonada y adsorbe especies cargadas negativamente de manera favorable, esto debe considerarse ya que se determinó por EDS que en la muestra  $CZrC_x-100$  se encuentra presente alrededor de 0,59% atómico de Hf.

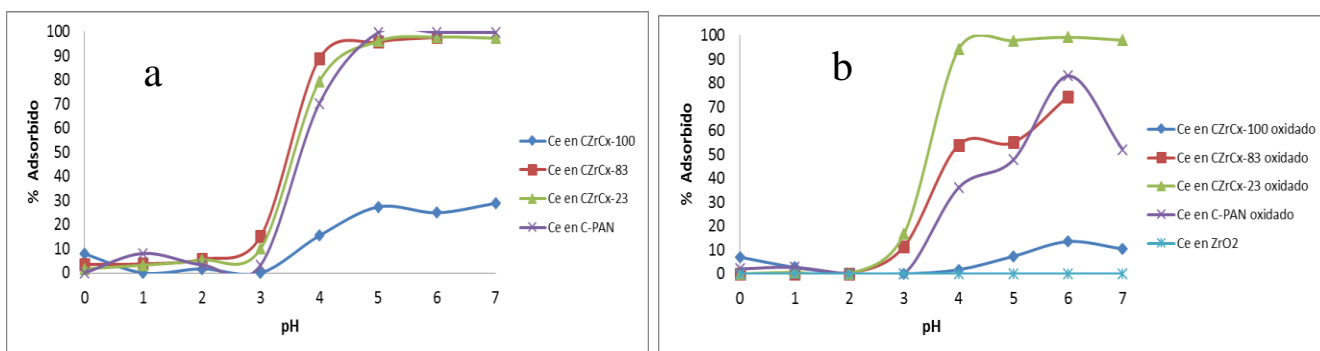


Figura 84. Dependencia de la adsorción del cerio en los materiales obtenidos en función del pH, (a) sin oxidación parcial y (b) con oxidación parcial y en  $ZrO_2$ . Concentración inicial de Ce igual a 8 mg/L.

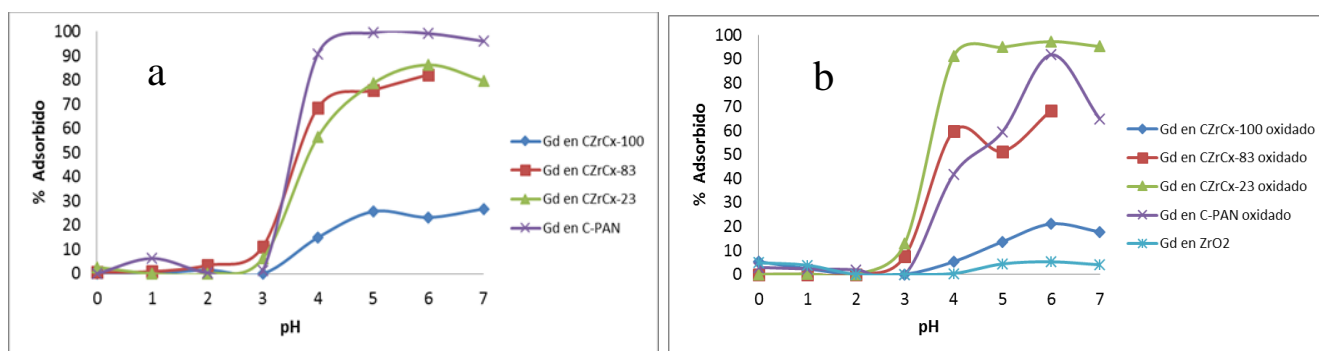


Figura 85. Dependencia de la adsorción del Gadolinio en los materiales obtenidos en función del pH, (a) sin oxidación parcial y (b) con oxidación parcial y en  $ZrO_2$ . Concentración inicial de Gd igual a 8 mg/L.

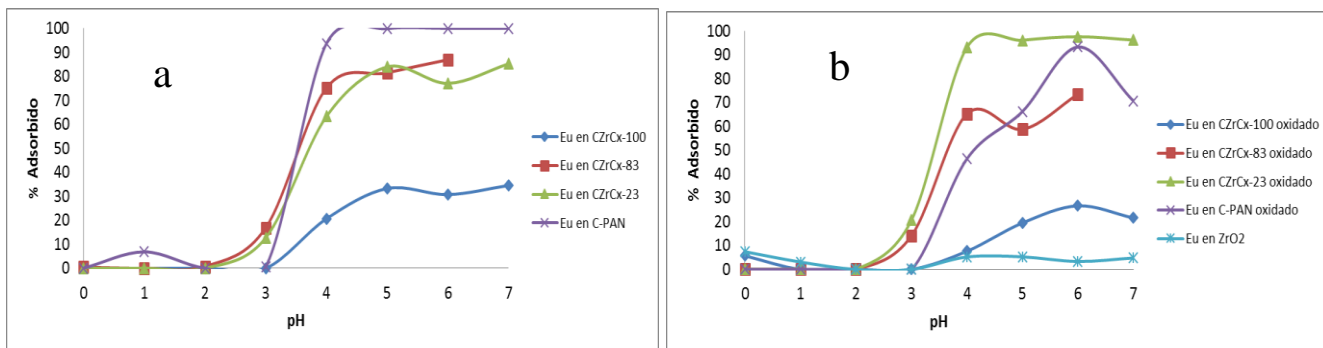


Figura 86. Dependencia de la adsorción del Europio en los materiales obtenidos en función del pH, (a) sin oxidación parcial y (b) con oxidación parcial y en ZrO<sub>2</sub>. Concentración inicial de Eu igual a 8 mg/L.

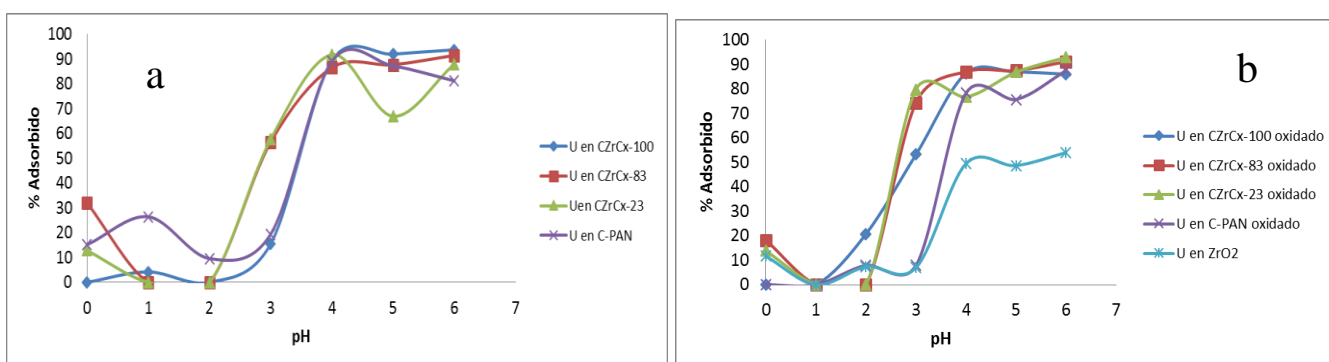


Figura 87. Dependencia de la adsorción del Uranio en los materiales obtenidos en función del pH, (a) sin oxidación parcial y (b) con oxidación parcial y en ZrO<sub>2</sub>. Concentración inicial de U igual a 8 mg/L.

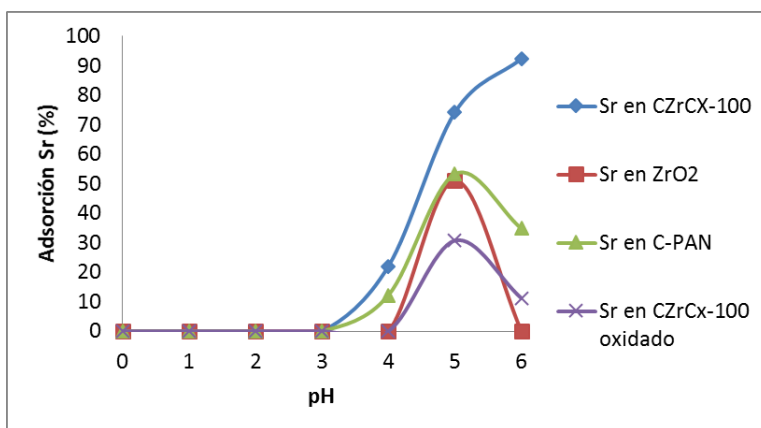


Figura 88. Dependencia de la adsorción del Estroncio en los materiales obtenidos en función del pH, con y sin oxidación parcial del CZrC<sub>x</sub>-100, en C-PAN y en ZrO<sub>2</sub>. Concentración inicial de Sr igual a 2 mg/L.

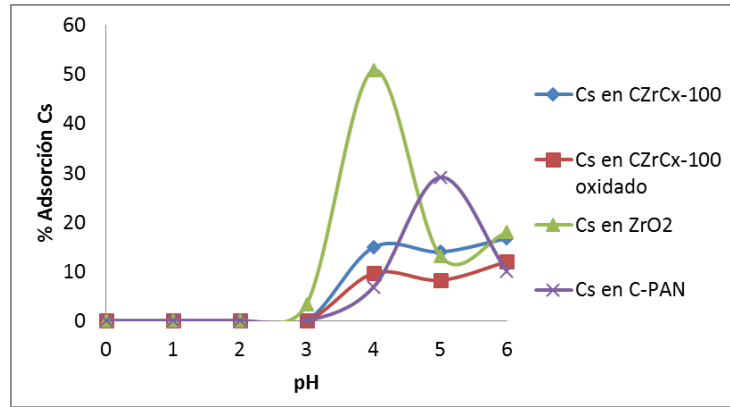


Figura 89. Dependencia de la adsorción del Cesio en los materiales obtenidos en función del pH, con y sin oxidación parcial del CZrC<sub>x</sub>-100, en C-PAN y en ZrO<sub>2</sub>. Concentración inicial de Cs igual a 2 mg/L.

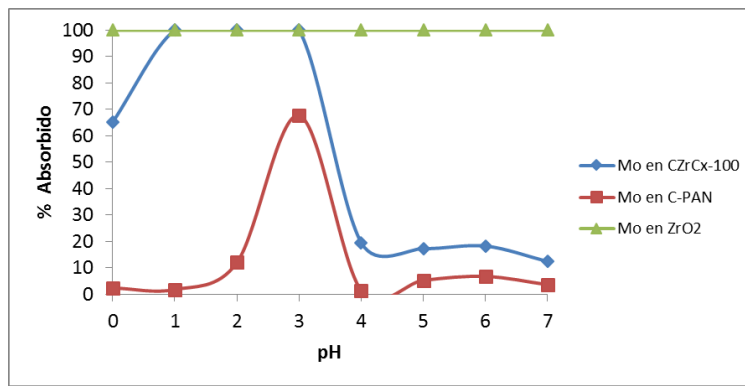


Figura 90. Dependencia de la adsorción del Molibdeno en los materiales obtenidos en función del pH, sin oxidación parcial del CZrC<sub>x</sub>-100, en C-PAN y en ZrO<sub>2</sub>. Concentración inicial de Mo igual a 2 mg/L.

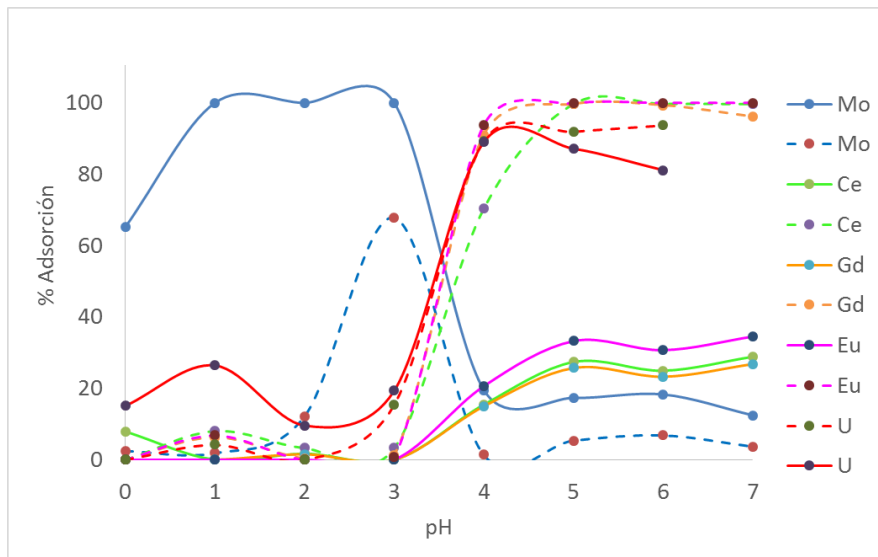


Figura 91. Curvas de adsorción de los elementos Mo, Ce, Gd, Eu y U en C-PAN indicado en líneas a trazos y en CZrC<sub>x</sub>-100 indicado en líneas sólidas.

La Figura 91 muestra los resultados más relevantes con respecto a las adsorciones de los elementos Mo, Ce, Gd, Eu y U en los materiales sintetizados obtenidos por el método de infiltración de esferas de PAN. Se puede apreciar una similitud en las curvas de adsorción de dichos elementos sobre las muestras de C-PAN indicado en líneas a trazos y sobre las muestras de CZrC<sub>x</sub>-100 indicado en líneas sólidas, ya que a pH superior a 3,3 se adsorben los elementos de U, Ce, Gd y Eu (también el Cs y Sr aunque no se indiquen en la Figura 91) y a pH inferiores a 3,3 se adsorbe el Mo. Las curvas de adsorción del C-PAN son 5 veces superiores al de CZrC<sub>x</sub>-100, y aunque este último es relativamente puro contiene poco carbono residual. Esto puede indicar que los sitios de adsorción pueden estar asociados al carbono en la matriz del ZrC<sub>x</sub>NyOz, la curva de adsorción del Mo en el CZrC<sub>x</sub>-100 presenta un intervalo de máxima adsorción en el rango de pH entre 1 y 3, mientras que el C-PAN presenta una máxima adsorción a pH 3. Esto podría implicar que el carbono en la matriz de CZrC<sub>x</sub>-100 no es necesariamente el mismo tipo de carbono que en C-PAN. La diferencia entre los tipos de carbono en las matrices de CZrC<sub>x</sub>-100 y C-PAN se pudo determinar por medio de espectroscopía Raman, donde se pudo observar una banda 2D a 1000 cm<sup>-1</sup> en el material CZrC<sub>x</sub>-100 y no en el C-PAN.

A partir de los presentes datos de adsorción, se observa que los lantánidos trivalentes se adsorben relativamente a valores de pH por encima de 3 en CZrC<sub>x</sub>-100. Dada la similitud de la química de los lantánidos y actínidos trivalentes, debería ser posible absorber actínidos menores también. De manera similar se observa que es importante la adsorción de uranio a pH mayor que 3, solamente el Molibdeno tiene una buena eficiencia de adsorción a pH menores que 3.

Debido a que el molibdeno presenta una máxima eficiencia de adsorción en un intervalo de pH donde el uranio y posiblemente también los actínidos menores generados como productos de fisión no se adsorben, la estrategia para el uso de las esferas en el proceso de producción de Mo-99, tal como se muestra en la Figura 92 sería cargarlas con uranio a pH 6 y posterior a la irradiación, el uranio no fisionado, el cesio, el estroncio y los actínidos menores generados podrían extraerse en el intervalo de pH 1-2 para separarlos y/o reutilizarlos, esto se podría lograr debido a que la carga superficial de las esferas es predominantemente positiva. Luego sería posible la extracción selectiva del molibdeno 99 a pH 7 donde debería ser importante la desorción del mismo debido a la carga negativa de la superficie del cerámico.

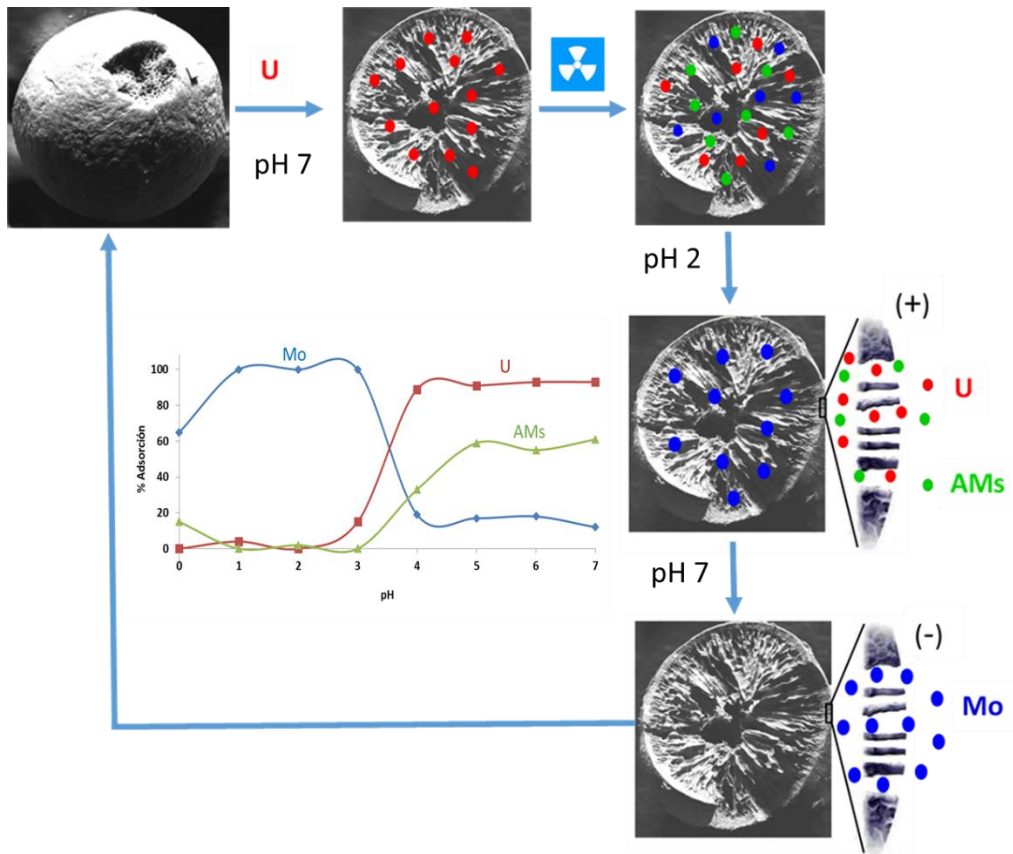


Figura 92. Esquema del proceso de producción de Mo-99 utilizando las esferas de oxicarbonitruro de zirconio.

## CAPITULO 6 Conclusiones

Se desarrolló una nueva y sencilla ruta para la producción de oxicarbonitruro de zirconio esféricos porosos con composiciones y morfologías variables mediante dos métodos diferentes siendo por intercambio iónico y por infiltración. Ambos utilizan poliacrilonitrilo como fuente de carbono y molde (template) poroso. El método de infiltración utiliza como precursores de zirconio, el propóxido de zirconio y acetilacetona-propóxido de zirconio. Cloruro de zirconilo como fuente para incorporar la especie catiónica tetramérica de Zr por intercambio iónico con los grupos carboxilatos formados en PAN modificado químicamente. En todos los casos se estudió la oxidación térmica de estos materiales, donde los transforma en precursores que consisten en una mezcla amorfa e íntima entre el óxido de zirconio y carbono reactivo. Un siguiente tratamiento térmico de estos precursores bajo flujo de forming gas, terminan con la reducción carbotérmica y proceso de nitruración de las partículas de óxido a 1350 °C. A partir de los resultados de los parámetros de celda, EDS, espectroscopía Raman y TGA-DSC se determinó que todas las muestras presentaron conversiones incompletas, obteniendo oxicarbonitruros de zirconio, en lugar de la fase pura de ZrC estequiométrica. Estos materiales se obtuvieron con una muy alta reproducibilidad (área superficial y características de adsorción) a partir de un gran número de muestras producidas en diferentes lotes.

Las muestras de oxicarbonitruros de zirconio nanocristalinos presentan dominios cristalinos comprendidos entre 10 y 60 nm, con rendimientos entre 3 y 96% aproximadamente, el exceso de carbono en la mezcla inicial es la fuente del exceso de carbono poroso que se une a los dominios del oxicarbonitruro de zirconio en los productos finales. En cuanto aumenta el contenido de  $ZrC_xN_yO_z$  en los materiales aumenta el dominio cristalino. El aumento de la superficie de contacto entre el carbono y el óxido metálico, resultan en diferentes rangos de porosidades con áreas superficiales que van de los 3 a 160 m<sup>2</sup>/g debido a la formación de los pequeños poros por la evolución gaseosa de la reacción de reducción carbotérmica del óxido de zirconio por el carbono. Dependiendo de las aplicaciones deseadas, la presencia de carbono puede no ser un inconveniente. Estos precursores pueden ser utilizados para preparar matrices de materiales de oxicarbonitruros de zirconio con o sin carbono libre.

Se pudo probar que el contenido de nitrógeno aumenta con la disminución de la relación C/Zr, obteniendo fases mixtas de oxicarbonitruros de zirconio de distintas composiciones, una fase oscura debido a la reducción carbotérmica del ZrO<sub>2</sub> por el carbono en la matriz esférica e incorporación de átomos de nitrógeno a la red cristalina a alta temperatura por la atmósfera de reacción y también se forma otra fase superficial dorada debido a la nitruración del exceso de ZrO<sub>2</sub> en la superficie de las esferas, reacción que es posible por la baja presión parcial del oxígeno y presencia del crisol de grafito que actúa como captador de oxígeno. Es decir que la carbonitruración de estos precursores genera fases de Zr correspondiente al sistema "ZrO-ZrN-ZrC". El método de Rietveld es apropiado para la caracterización de las fases tipo  $ZrC_xN_yO_z$ , cuyos intervalos de composición y parámetros de celda son variables, e ineficiente para distinguir entre fases del tipo  $\beta$  oxinitruros y oxicarbonitruros de zirconio de composiciones similares, precisando de técnicas adicionales tales como TGA-DSC para su caracterización. El contenido de carbono tiene una fuerte influencia en la relación  $\beta/ZrC_xN_yO_z$  obtenido, favoreciendo la formación del  $ZrC_xN_yO_z$ . Los parámetros de celda de las fases de  $ZrC_xN_yO_z$  tienden hacia valores correspondientes al ZrC en el diagrama pseudoternario (ZrO-ZrN-ZrC) con el incremento del contenido de carbono en la red cristalina a 1350 °C.

Al oxidar las muestras sintetizadas a partir de los experimentos de HTXRD in situ en aire, se determinó que a 400 °C inicia la transformación del ZrC de referencia a oxicarbonitruro de zirconio como compuesto intermedio, esta transformación presenta la división de un pico en dos componentes principales observados para todas las reflexiones, esto sugiere la cristalización de los núcleos de la fase de ZrO<sub>2</sub>

cúbica, resultando en un cambio de volumen positivo de la celda unitaria (expansión) por la transformación a otras formas de óxido dependiendo de la temperatura. Se identificaron tres regiones diferentes de expansión térmica en el rango de temperatura (25 – 500 °C) estudiado y el comportamiento térmico se correlaciona con la ganancia de peso a partir de los estudios de TGA.

Las muestras sintetizadas con mayores rendimientos de oxicarbonitruros presentaron picos de reflexiones asimétricas a partir de 400 °C debido a la formación dos o más fases de  $ZrC_xN_yO_z$  de distinta composiciones por la incorporación de átomos de oxígeno. A esta temperatura, para la muestra CZrC<sub>x</sub>-94 se aprecia mejor la formación de un hombro o división de los picos, donde el parámetro de celda del pico de la izquierda presenta parámetros de celda tiende hacia la esquina del ZrC del sistema pseudoternario y el de la derecha tiende a la esquina del ZrN. También se identificaron tres regiones diferentes de expansión térmica correlacionados con los resultados de TGA en el mismo rango de temperaturas estudiados para la muestra de referencia de ZrC. A partir de los resultados de TGA para los oxicarbonitruros de Zirconio con contenidos de nitrógeno superior a 4% atómico estimados con EDS, presentaron dos etapas de oxidación alrededor de 500 y 700 °C debido a la sustitución en la red cristalina de átomos de oxígeno por átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. A partir del análisis de Scherrer de los difractogramas HTXRD en el rango de temperaturas entre 25 y 500 °C del ZrC de referencia y las muestras de  $ZrC_xN_yO_z$  sintetizadas, se observó la disminución del tamaño cristalino con el aumento de la temperatura de oxidación debido al aumento del contenido de oxígeno en la red cristalina formando otras fases con igual estructura cristalina la cual da lugar a menores parámetros de celda. La estabilidad térmica observada por los presentes materiales esféricos es excelente hasta los 650 °C aproximadamente, donde la fracción de ZrO<sub>2</sub> es alrededor del 20%.

Está claro que la ruta por intercambio iónico parece presentar flexibilidad en la variación de la relación C/Zr de las muestras, no ofrece alcanzar las composiciones obtenidas por el método de infiltración y homogeneidad. Sin embargo, los únicos puntos de comparación entre las rutas de intercambio iónico y la de infiltración luego de los tratamientos térmicos, se obtuvo con la muestra CZrC<sub>x</sub>-1 a partir de la estimación de la relación C/Zr mediante TGA, donde presentó un rendimiento de oxicarbonitruro de zirconio similar y áreas superficiales muy similares, confirmando que la formación de los pequeños poros se debe a la reacción de reducción carbotérmica entre el óxido de zirconio y el carbono.

Se estudiaron la dependencia del pH en la adsorción de U y productos de fisión (Mo, Sr y Cs) y los elementos Ce, Gd y Eu como simulantes de AM. Se encontró que los materiales adsorben el Mo en un intervalo de pH (2 - 3) donde el U, Cs, Sr y posiblemente también los AM no se adsorben de manera significativa. Estas características de adsorción y estabilidad térmica hace prometedora la utilización de los materiales como blancos de transmutación reutilizables para los procesos de producción de Mo-99 y para el quemado de radionucleídos de larga vida.

Debido a que los oxicarbonitruros están considerados para el uso en combustibles de reactores nucleares y debido a la naturaleza porosa y granular de las microesferas sintetizadas son materiales potenciales para llevar a cabo las etapas de adsorción/desorción, con procesamientos en forma estática (batch) o dinámica (columna). Por lo tanto las aplicaciones de estos materiales podrían incluir tanto la producción de radiofármacos y la incineración de actínidos menores.

## Referencias

- [1] Piera, Mireia Sustainability issues in the development of Nuclear Fission energy. *Energy Conversion and Management*. 2010, 51, 938–946.
- [2] Nuclear Energy Agency Trends towards Sustainability in the Nuclear Fuel Cycle. OECD. 2010.
- [3] International Atomic Energy Agency (IAEA), Production technologies for <sup>99</sup>Mo and <sup>99m</sup>Tc, IAEA-TECDOC-1065, IAEA, Vienna, Austria, 1999.
- [4] International Atomic Energy Agency (IAEA), Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m, IAEA Nuclear Energy Series, No. NFT- 5.4, IAEA, Vienna, Austria, 2013.
- [5] National Research Council of the National Academy of Sciences, Medical isotope production without highly enriched uranium, National Academic Press, Washington D. C., 2009.
- [6] International Atomic Energy Agency (IAEA), Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m, IAEA Nuclear Energy Series, No. NFT- 5.4, IAEA, Vienna, Austria, 2013.
- [7] Aliludin, Mutalib, Sukmana, Kadarisman, Gunawan, Vandegrift, Srinivasan, Snelgrove, Wu, Processing of LEU targets for Mo-99 production – demonstration of a modified Cintichem process, Proceedings of the International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Paris, France, Sep. 18-21, 1995
- [8] Kotschkov, Pozdeyev, Krascheninnikov, Zakharov, Production of fission <sup>99</sup>Mo with closed uranium cycle at the nuclear reactor WWR-Ts (in Russian), *Radiokhimiya*, 54 (2012) 173-177.
- [9] Sameh, Ache, Production techniques for fission molybdenum-99. *Radiochimica Acta*, 41 (1987) 65-72.
- [10] Stang, Manual of isotope production processes in use at Brookhaven National Laboratory, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 1964.
- [11] Brown, Methods and apparatus for selective gaseous extraction of molybdenum-99 and other fission product radioisotopes, Patent EP 2580763 B1, 2015.
- [12] Production Cycle for Large Scale Fission Mo-99 Separation by the Processing of Irradiated LEU Uranium Silicide Fuel Element Targets Abdel-Hadi Ali Sameh Science and Technology of Nuclear Installations Volume 2013, 704846, 14 Zellmarkstraße 7, 762 75 Ettlingen , Germany.
- [13] International Atomic Energy Agency (IAEA), Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m, IAEA Nuclear Energy Series, No. NFT- 5.4, IAEA, Vienna, Austria, 2013.
- [14] International Atomic Energy Agency (IAEA), Management of radioactive waste from "Mo production, IAEA-TECDOC-1051, IAEA, Vienna, Austria, 1998.
- [15] Mikheev, Spytzin, Dyachkova, Auerman, Energetics of 5f- and 4f-orbitals and 5f- and 4f-elements similarity. *J Phys Colloques* 1979;40: 230–232.
- [16] Aspinall, Chemistry of f-block elements: Advanced chemistry texts. Gordon and Breach Science Publishers, New York 2001.
- [17] Seifritz: "Skizze eines zukünftigen Neptunium-Brenners". *Kerntechnik* 56 (1991)
- [18] OECD/NEA status report- Actinide Fission Product Partitioning and Transmutation. 1999.
- [19] Chauvin, Tommasi, Georgenthum, Ritter, Neutronic and fuel studies for americium targets design, Proceeding Global. Japón (1997).
- [20] Luca, Sizgek, Sizgek, Arrachart, Rey, Scales, Aly, Drisko. Novel Carbons Beads with Hierarchical Porosity prepared from Polyacrylonitrile and Phenolic Resins and their Actinide and Lanthanide Adsorption Properties. (submitted).
- [21] Cocuau, Picard, Konings, Conti, Matzke. Inert Matrices Uranium-Free plutonium and americium targets synthesis of CAPRA, SPIN and EFTTRA studies. Proceedings Global'97 Conference. (1997).

- [22] Cocuad, Duverneix, Mazoyer, Philipponneau, Adnet, Dancausse. Proceedings Global'95, International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems. Vol.1, (1995).
- [23] Burghartz, Matzke, Léger, Vambenepe, Rome Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramics materials. *J. Alloys and Comp.* [271-273] (1998).
- [24] Bussac, Reuss. *Traité de neutronique*. Hermann (1978).
- [25] Versluis. HTR2008-58325, Washington DC, September 2008.
- [26] Reynolds, Janivier, Kaae, Morlevat, *Nucl. Mater.* 62 (1976) 9–16.
- [27] Minato. *Nucl. Mater.* 224 (1995) 85–92.
- [28] Ogawa, Ikawa, *High Temp. Sci.* 22 (1986) 179–192.
- [29] Valentine, ORNL-5228, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1977.
- [30] Petti, Maki, The challenges associated with high burnup and high temperature for UO<sub>2</sub> TRISO-Coated Particle Fuel, in: MIT-NGNP, Symposium, 2005.
- [31] Watson, LANL, Report # LA-12784-MS, 1994.
- [32] Hugosson, Jansson, Johansson, Eriksson, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 444–450.
- [33] Charollais, Fonquernie, Perrais, Perez, Dugne, Cellier, Harbonnier, Vitali, *Nucl. Eng. Des.* 236 (2006) 534.
- [34] Taylor, *Ceram. Soc.* 45 (1962) 353.
- [35] Kosolapova, *Carbides Properties, Production, and Applications*, vol13, Plenum Press, New York, 1971.
- [36] Minato, Ogawa, Sawa, Ishikawa, Tomita, Iida, Sekino, *Nucl. Technol.* 130 (2000) 272.
- [37] Andrievskii, Savin, YaMarkin, Spravtsev, Shevshenko, *Inorg. Mater.* 14-4 (1978) 526.
- [38] Nakamura, Yashima, *Mater. Sci. Eng.* B148 (2008) 69–72.
- [39] Storm, *The Refractory Carbides*, Academic Press Inc., 1967, p.18.
- [40] Okvist, Kallstrom, *Nucl. Mater.* 35 (1970) 316–321.
- [41] Naito, Kamegashira, Fujiwara, *Cryst. Growth* 45(1978)506–512.
- [42] M.Dolle, D.Gosset, C.Bogicevic, F.Karolak, D.Simeone, G.Baldinozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2007)2061–2067.
- [43] Scales, Chen, Hanley, Riley, Lumpkin, Luca, Hierarchically porous carbon-zirconium carbide spheres as potentially reusable transmutation targets. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 212, 100-109.
- [44] Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [45] Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, 1967.
- [46] Jain, Master of Science Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [47] Maitre, Lefort, *Solid State Ionics* 104 (1997) 109–122.
- [48] Mazzoni, M.S. Conconi, *Mater. Res.* 5 (2002).
- [49] Wang, in: Proc. 11th Symposium of Space Nuc. Prop., Albuquerque, 1994.
- [50] Shabalina, *Phys. Chem. Solid State* 8 (2007) 159–175.
- [51] Sacks, Wang, Yang, Jain, *Mater. Sci.* 39 (2007) 6057–6066.
- [52] Ikawa, *Less-Common Met.* 27 (1972) 325–332.
- [53] Ikawa, Iwamoto, *Nucl. Sci. Technol.* 11 (1974) 263–267.
- [54] Bulychev, Andrievskii, *Poroshkovaya Metall.* 4 (1977) 38–42.
- [55] Ogawa, Ikawa, Iwamoto, *Mater. Sci.* 14 (1979) 125–132.
- [56] Ogawa, Ikawa, Iwamoto, *Nucl. Mater.* 97 (1981) 104–112.
- [57] Level. *Infiltration in Powder Metallurgy*. Metal Powder Industries Federation Princeton NJ (1980).

- [58] Glass, Green, Surface Modification of Ceramics by Partial Infiltration. *Adv.Ceram. Mat.* 2 [2] (1987).
- [59] Washburn. The Dynamics of Capillary Flow *Phys. Rev.* 17 [3] 273-83 (1921).
- [60] Michaud, Compton, Mortensen. Capillarity in isothermal infiltration of alumina fibers preforms with aluminium *Metar. Mater. Trans.* 25<sup>a</sup> 2145-2152 (1994).
- [61] Filsinger, Bourrie, *Am. Ceram. Soc.* 73 (6) (1990) 1726–1732.
- [62] Krstic, *Am. Ceram. Soc.* 75 (1) (1992) 170–174.
- [63] Weimer, Nilsen, Cochran, Roach. Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide. *AIChE Journal* 1993;39:493-503.
- [64] Weimer. Carbide, Nitride and boride materials synthesis and processing, London: Chapman & Hall, 1997.
- [65] Pautasso, Richter and Sari, Investigation of the Reaction  $UO_{2+x} + PuO_2 + C + N_2$  by Thermogravimetry, *J. Nucl. Mater.*, 158, p. 12-18 (1988).
- [66] Bardelle, Synthèse du mononitride mixte d'uranium-plutonium par réduction des oxydes, Thesis at Université Aix-Marseille III, Marseille (1988).
- [67] Bardelle, Bernard, Process for the preparation of uranium and/or plutonium nitride for use as a nuclear reactor fuel, Patent EP0307311 (1989).
- [68] Ledergerber, Internal Gelation for Oxide and Nitride Particles, *JAERIReview* 96-009, JAERI, Tokai-mura (1996).
- [69] Dumas, Etude et réalisation de support-matrices inertes par le procédé sol-gel pour l'incinération des actinides mineures, Thesis at Université Aix-Marseille I, Marseille (1997).
- [70] Prube, Dalluhn, Breford and Vorlop. 2000. Production of spherical beads by Jet Cutting. *Chemical Engineering Technology* 23(12): 1105-1110.
- [71] Klockenkämper, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Wiley & Sons (1997).
- [72] Armatas, Petrakis, Pomonis. *Microporous & Mesoporous Mater.* 83, 251(2005).
- [73] Barrett, Joyner, Halenda, *Amer. Chem. Soc.* 61 (1951) 373.
- [74] Remy, Poncelet. *Phys. Chem.* 99, 773(1995).
- [75] Remy, Picart, Delahaye, Jobelin, Dugne, Bisel, Blanchart, Ayrat (2014) Fabrication of uranium dioxide ceramic pellets with controlled porosity from oxide microspheres. *J Nucl Mater* 448:80–86.
- [76] Bingjun Zhu, Kaixi Li, Jingjing Liu, Hao Liu, Chenggong Sun, Colin E. Snape and Zhengxiao Guo (2014) Nitrogen-enriched and hierarchically porous carbon macro-spheres – ideal for large-scale CO<sub>2</sub> capture.
- [77] Interrante, Schmidt, Shaikh, *Chemical Processing of Advanced Materials*, Ed. L. L. Hench, New York, 1992.
- [78] Clarke, Bailey, Oxidation of acrylic fibers for carbon fiber formation. *Nature* (London, United Kingdom), 1973. 243(5403): p. 146-50.
- [79] Tapia-Picazo, Vásquez Chávez, Bonilla-Petriciolet, Champion Coria, "Desarrollo de microfibras de carbono de baja pureza y su evaluación en la eliminación de metales pesados del agua" *Revista Iberoamericana de Polímeros* Vol. 13 Iss. 4 (2012).
- [80] Cerovic, Milonjic, Zec (1995) *Ceram Int* 21:271.
- [81] Cheng, Thompson, *Special Ceramics* 9 (1992) 149.
- [82] *Amer. Ceram. Soc.* 76 (1993) 683.
- [83] Lerch, *Amer. Ceram. Soc.* (submitted).
- [84] Lerch, Rahuser, *Mawr. Sci.* (submitted).

- [85] Lerch, Wrbra, Formation of rock salt type Zr(N,O,C) phases by carbothermal nitridation of zirconia, *Journal of Materials Science Letters* 15 (1996) 378–380.
- [86] Lerch, Raha, Subsolidus phase relationship in ZrO<sub>2</sub>- rich part of the ZrO<sub>2</sub>-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 1357–1363.
- [87] Beranger, Etude de la structure micrographique et du comportement a l'oxydation d'une zircone noire obtenue par fusion au four a bombardement electronique, *Journal of Nuclear Materials*. 23 (1967) 68-74.
- [88] Collongues, Revcolevschi, Foex, Traverse, Rouanet, Etude de la zircone à haute température au dessus de 2000K, *Colloques Internationaux C.N.R.S.* 205 (1971) 241-246.
- [89] Choël, Deboudt, Osán, Flament, Van Grieken. Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectrometry. *Anal Chem.* 2005; 77 (17): 5686-92
- [90] Storm, *The Refractory Carbides*, Academic Press Inc., 1967, p.18.
- [91] Konings, Benes, Griveau, J.-C. *Comprehensive Nuclear Materials*; Konings, R. J. M., Allen, T. R., Stoller, R. E., Yamanaka, S., Eds.; Elsevier, 2012; Vol. 2, Chapter 2.01: The Actinides Elements: Properties and Characteristics, pp 1–20.
- [92] Maitre, Lefort, "Solid State Reaction of Zirconia With Carbon," *Solid State Ionics*, 104 [1–2] 109–22 (1997).
- [93] Maitre, Tetard, Lefort, "Role of Some Technological Parameters During Carburizing Titanium Dioxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 [1] 15–22 (2000).
- [94] Koc, Kinetics and Phase Evolution During Carbothermal Synthesis of Titanium Carbide From Carbon-Coated Titania Powder, *Eur. Ceram. Soc.*, 17 [11] 1309–15 (1997).
- [95] Storms, 'The Refractory Carbides, *Refractory Materials: A Series of Monographs*, Vol. 2. ed., J. Margrave. Academic Press, New York, 1967.
- [96] Mitrokbina, Lyutikov, Yurkova, change in the lattice constant of zirconium carbide in the region of homogeneity, *Inorg. Mater.*, 11, 978-80 (1975).
- [97] Rudy, Progulski. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal– Boron–Carbon–Silicon Systems, Part 3. Special Experimental Techniques, Vol. 2. A Pirani-Furnace for the Precision Determination of the Melting Temperature of Refractory Metallic Substances," Report No. AFML–TR– 65-2, Aerojet-General Corp., Sacramento, CA, 1967.
- [98] Constant, Kieffer, Etmayer, Uber das pseudoternare system ZrO-ZrN-ZrC. *Monatshefte fur Chemie*, v. 106, p. 823, 1975.
- [99] Claussen, Wagner, Gaucker, Petzow. Nitride - stabilized cubic zirconia. *J. Am. Cer. Soc.*, v. 61, p. 369, 1978.
- [100] Gendre, Maitre, Troillard. Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(13):2377 – 2385, 2011.
- [101] Yang Xiao-Yong, Lu Yong, Zheng Fa-Wei. Mechanical, electronic, and thermodynamic properties of zirconium carbide from first principles calculations. *China. Phys. B*, 2015, 24(11):116301.
- [102] Slater (1964). Atomic Radii in Crystals. *Journal of Chemical Physics*. 41: 3199.
- [103] Rangaraj. *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1496.
- [104] Rama Rao, Venugopal. *Alloys Compd.* 206 (1994).
- [105] Shimada, Ishii. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(10):2804–2808, 1990.
- [106] Katoh, Vasudevamurthy, Nozawa, Snead. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications. *Journal of Nuclear Materials*, 441(1-3):718 – 742, 2013.

- [107] Krusin Elbaum, Wittmer. Oxidation kinetics of ZrN thin films. *Thin Solid Films*, 107(1):111 – 116, 1983.
- [108] Shimada, Ishil. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(10):2804–2808, 1990.
- [109] Janowski, Carnahan, Rossi, DTIC Report AD482099, 1966.
- [110] Shimada (2002) A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon. *Solid State Ion* 149:319–326.
- [111] Lu, Zhao, *Nanoporous Materials*, Imperial College Press, London, 2004.
- [112] Sing, Everett, Haul, Moscou, Pierotti, Rouquérol, Siemieniewska, “Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis”, *Pure & Appl. Chem.*, 57 [4], 603 (1985).
- [113] Xavier Deschanel - Comparison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/b-SiC nanomaterials -2015.
- [114] Tuinstra, Koenig. *Chem. Phys.* 53, 1126 (1970).
- [115] Compagnini, Puglisi, Foti, “Raman Spectra of Virgin and Damaged Graphite Edge Planes,” *Carbon*, 35 [12] 1793–7 (1997).
- [116] Jorio, Dresselhaus, Saito, Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [117] Knight, White. *Mater. Res.* 4, 385 1989.
- [118] Ferrari. (2006) “Raman spectrum of graphene and graphene layers”. *Physical Review Letters*, vol. 97, 187401.
- [119] Düsterhürt, Riedel, Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionmassenspektrometrie -SIMS-*, B.G Teubner, (1998), Leipzig, Germany.
- [120] Mommer, Lee, Gardner. Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure. *Journal of Materials Research* 15, 377-381, 2000.
- [121] Sanli. *Eur. Polym. J.* 26,1990, p. 9.
- [122] Sebesta, John, Motl, Stamberg. *Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes* (1995).
- [123] Mamedov, Serebryakov, Buniyat-Zade, Mirianashvili, Yureva.
- [124] Mamedov, Serebryakov, Muslim-Zade, Avanesova. *Neftepererab*.
- [125] Myasoedova, Savvin. *Chelate Forming Sorbents [in Russian]*; Nauka: Moscow, 1984.
- [126] Hiroaki, Monaka, Tsukamoto, *Polym J* 1990, 22, 120.
- [127] Chanda, Rempel. *Ind Eng Chem Res* 1995, 34, 2574.
- [128] Godjevargova, Simeonova, Dimov. *Adsorption of Lead and Copper on Modified Polyacrylonitrile Bead* (2000).
- [129] Bryjak, Hodge, Dach. *Die Angew Makromol Chem* 1998, 260, 25.
- [130] Oh, Jegal, Lee. *Appl Polym Sci* 2001, 80, 1854.
- [131] Yang, Tong, *Membr Sci* 1997, 132, 63.
- [132] Kim, Yun, Lee. *Membr Sci* 2002, 199, 75.
- [133] Lohokare, Kumbharkar, Bhole, Kharul. *Surface Modification of Polyacrylonitrile Based Ultrafiltration Membrane*. India. 2005.
- [134] Yang, Tong. *Membr Sci* 1997, 132, 63.
- [135] Singhal, Toth, Lin, Affholter. *Zirconium (IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution* (1996).
- [136] Honeyman, Santschi. *Metals in aquatic systems. Environ. Sci. Technol.* 1988,22, 862-871.
- [137] Clearfield. *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1982.

- [138] Googerdchian , Moheb , Emadi . Lead sorption properties of nanohydroxyapatite–alginate material adsorbents, Chem. Eng. J. 200 (2012) 471-479.
- [139] Zuccaro. Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization. Sci. Rep. 5, 11794; doi: 10.1038/srep11794 (2015).
- [140] Tel, Altas, Eral, Sert, etinkaya. Preparation of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> microspheres by the sol–gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviours, Chem. Eng. J. 161 (2010) 151–160.
- [141] Salgaonkar, Jayaram. Colloid Interface Sci. 291 (2005) 92– 97.
- [142] Streit, Franz, Luiwig. Gauckler. (Pu,Zr)N Annular Fuel Peiets Shaped By. Direct Coagulation Casting. Journal of Nuclear Science and Technology, 2002, 39.
- [143] Shim, Rivera, Bashir. Electron Beam Induced Local Crystallization of HfO<sub>2</sub> Nanopores for Biosensing Applications. Nanoscale 2013, 5, 10887–10893.