

# Estudio de la cristalización de $ZrO_2$ en el sistema sol-gel: $ZrO_2-SiO_2$ □

D.H. Aguilar\*, L.C. Torres-González\*, L.M. Torres-Martínez\*, T. López\*\*, P. Quintana\*\*\*



En años recientes, se han llevado a cabo considerables trabajos de investigación sobre la síntesis de materiales cerámicos avanzados a través del método sol-gel. Este importante tipo de síntesis permite la preparación de materiales de calidad con alta pureza, homogéneos y con un alto control en el tamaño de partícula.<sup>1-10</sup>

El óxido de zirconio tiene propiedades cerámicas tales como: resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas. Por lo anterior, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: vitrocerámicos, materiales compuestos (compositos) y sensores de oxígeno. Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la zirconia sintética muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica.<sup>1-14</sup>

Se han desarrollado muchos métodos para estabilizar la zirconia tetragonal a bajas temperaturas. Éstos incluyen la adición de dopantes ( $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ ) o el uso de métodos de química suave, a partir de los cuales se pueden obtener materiales nanocristalinos.<sup>15-20</sup> La formación de la fase tetragonal metaestable ha sido atribuida a un número de factores, tales como tamaño de cristalita, defectos superficiales y reticulares, especies

adsorbidas en la superficie y dominios de esfuerzos en las fronteras de grano.<sup>21-23</sup>

Cuando se prepara la zirconia utilizando el método sol-gel, la fase tetragonal puede ser estabilizada a bajas temperaturas, dependiendo del pH y del tipo de catalizador de hidrólisis utilizado en la síntesis.<sup>24</sup> Los grupos hidroxilos (OH) retenidos en el cuerpo producido favorecen la estabilización de la fase tetragonal, mientras que la presencia de iones positivos ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ) favorecen la formación de la fase monoclinica a bajas temperaturas.

Los óxidos mixtos de  $ZrO_2$  y  $SiO_2$ , preparados por la técnica de sol-gel, son materiales propuestos para ser utilizados como catalizadores, o soportes de catalizadores en procesos petroquímicos. Por ejemplo, se ha demostrado su utilidad en la reacción de isomerización de *n*-hexano a alto octano, empleando catalizadores bifuncionales de zirconia-sílice en productos tales como 2,2 dimetilbutano y 2,3 dimetilbutano.<sup>14</sup> Cuando estos materiales contienen sulfatos, éstos desarrollan alta acidez comparada con la obtenida cuando se utiliza  $H_2SO_4$  en reacciones ácidas homogéneamente catalizadas.

Una alta dispersión de zirconia cúbica es producida cuando la zirconia es coprecipitada con sílice. La mezcla de óxidos exhibe una gran área superficial y están altamente hidroxilados.<sup>24-27</sup> Debido a su refractoriedad, esta mezcla de óxidos son difíciles de producir por técnicas convencionales de fusión y, por lo tanto, el método de sol-gel ha sido amplia-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Estudio de cristalización de  $ZrO_2$  en el sistema sol-gel:  $ZrO_2-SiO_2$ » galardonada con el Premio de Investigación UANL 2002 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre 12 de 2002.

\*Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores, U.A.N.L.

\*\*Departamento de Química, U.A.M-Iztapalapa.

\*\*\*CINVESTAV-IPN-Unidad Mérida.

mente usado para la preparación a bajas temperaturas.<sup>28-35</sup>

Se ha realizado un gran número de estudios sobre la síntesis de óxidos en el sistema  $ZrO_2-SiO_2$  con el método sol-gel; sin embargo, la mayoría de estos trabajos se enfocan sólo en algunas composiciones tratadas a bajas temperaturas y por cortos períodos de tiempo en una determinada temperatura. Miranda y colaboradores<sup>28-29</sup> sintetizaron muestras en el intervalo de 10 a 55% molar de  $ZrO_2$  mantenidas a 550, 850 y 1600°C por 5.5h. Nagarajan y Rao<sup>21</sup> utilizaron sólo tres composiciones (5, 25 y 50% molar de zirconia), sometidas a diferentes temperaturas en el intervalo de 400 a 1500° por períodos de 2h. Andrianainarivelo y colaboradores<sup>30</sup> estudiaron el comportamiento de la cristalización en cuatro composiciones (1, 10, 17 y 50% molar de  $ZrO_2$ ) a temperaturas entre 600 y 1300°C con tiempos de tratamientos térmicos entre 2 y 5h. Otros estudios han sido enfocados sólo en un pequeño intervalo de composiciones que contenían bajos contenidos de zirconia<sup>31-33</sup> o con zirconia en estado amorfo.<sup>34</sup>

El objetivo de este trabajo es presentar un análisis sistemático del proceso de cristalización de muestras amorfas obtenidas por el método sol-gel y el comportamiento térmico de la zirconia co-gelada con sílice, en el intervalo completo del sistema  $ZrO_2-SiO_2$ , manteniendo las muestras a temperaturas entre 100 y 1400°C en largos períodos de tratamiento térmico.

## Procedimiento experimental

Se prepararon diferentes composiciones en el sistema  $ZrO_2-SiO_2$ , empleando el método sol-gel y utilizando alcóxidos. Los materiales de partida fueron el alcóxido de silicio, TEOS (Aldrich, 98% en etanol), y propóxido de zirconio (Aldrich, 70% en etanol).

La zirconia se obtuvo a partir de la hidrólisis de 14.5 ml de propóxido de zirconio con 39 ml de etanol, con atmósfera de argón para evitar la precipitación.<sup>35</sup> La mezcla se mantuvo a 50°C por 1h, bajo agitación constante. La gelación fue inducida por la adición gota a gota de 2.4 ml de agua destilada.

La sílice fue sintetizada por hidrólisis ácida de TEOS, utilizando ácido nítrico como catalizador. Una solución 1:4 (ml) de TEOS:etanol se mantuvo a 70°C por 1h bajo agitación moderada, al final de la cual se agregaron 1.6 ml de agua. Para causar la

gelación, la mezcla fue mantenida bajo estas condiciones por 3h más.

Tabla 1. Relaciones molares utilizadas en cada etapa de la síntesis de diferentes muestras con composición $(x)ZrO_2 (1-x)SiO_2$	
Prehidrólisis de TEOS	
Mol $Si^{4+}$	(1-x)
R.M. EtOH/ $Si^{4+}$	15.5
R.M. $H_2O/Si^{4+}$	2.8
R.M. $HNO_3/Si^{4+}$	$5 \times 10^{-4}$
Adición de propóxido de zirconio	
Mol $Zr^{4+}$	X
R.M. EtOH/ $Zr^{4+}$	27.5
R.M. $HNO_3/Zr^{4+}$	2
Hidrólisis completa y gelación	
R.M. $H_2O/Zr^{4+}$	5.2

R.M. = Relación molar.

La mezcla de óxidos se produjo utilizando co-gelación, mediante un procedimiento de cuatro pasos: prehidrólisis de TEOS, adición de propóxido de zirconio, hidrólisis completa, y gelación. Se obtuvieron muestras de cada composición (1g) mediante la disolución de TEOS con etanol en atmósfera de argón. Las condiciones de prehidrólisis fueron desarrolladas por la adición de una pequeña cantidad de agua, una cantidad menor a la relación estequiométrica. Esta solución fue entonces mantenida a 70°C bajo agitación vigorosa por 4h. Después de que se alcanzó la prehidrólisis, se añadió gota a gota una mezcla de etanol y  $HNO_3$  seguida de la adición de propóxido de zirconio. La mezcla fue mantenida a 70°C bajo agitación vigorosa por 3h. La gelación se alcanzó mediante la adición de una cantidad de agua, necesaria para completar la relación estequiométrica, bajo agitación moderada. Las composiciones sintetizadas fueron las siguientes 20, 40, 50, 60, 80, 90, 95, 98 y 99 en % molar de  $ZrO_2$ . Las proporciones estequiométricas usadas para la síntesis son las mostradas en la tabla 1, y el procedimiento de síntesis se ilustra en la figura 1.

Los geles opacos producidos en el procedimiento anterior fueron secados a 100°C y molidos para un posterior tratamiento térmico y caracterización de productos. Los polvos se colocaron en crisoles de platino, para ser sometidos a tratamientos térmicos

sucesivos, a temperaturas dentro del intervalo de 100 y 1400°C. Para estos tratamientos, la temperatura fue elevada en incrementos de 100°C con un tiempo de estancia de 14h por incremento y un tiempo de estancia total para el intervalo completo de 182h (7.5 días).

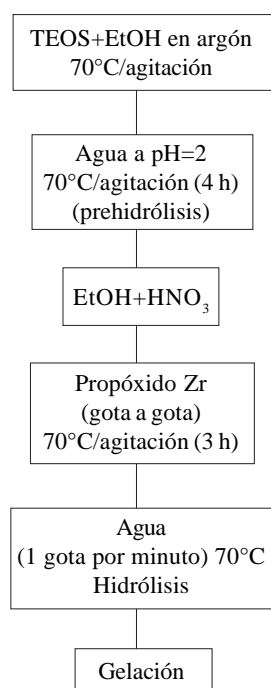


Fig. 1. Diagrama de síntesis para los óxidos mixtos.

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación monocromática de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) y filtro de níquel. Los difractogramas se obtuvieron por un análisis de rutina con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  por segundo, de 18 a  $110$  en  $2\theta$ . El análisis térmico fue llevado a cabo en un analizador térmico simultáneo ATD/ATG (TA-Instruments, SDT 2960) bajo atmósfera de aire, utilizando 20 mg de los polvos obtenidos. El intervalo de temperatura fue de 50 a  $1200^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Como material de referencia se utilizó alúmina calcinada.

Para la caracterización morfológica, con los polvos obtenidos se hicieron pastillas que se cubrieron con grafito. Las micrografías se tomaron con un microscopio electrónico de barrido (Leica LEO 5440).

## Resultados y discusión

El proceso de cristalización y el comportamiento térmico de diferentes composiciones del sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  fueron analizados mediante las técnicas de difracción de rayos X y análisis térmico simultáneo ATD/ATG. La figura 2 muestra el difractograma de rayos X y los termogramas de algunas muestras.

Para el gel de zirconia pura, mantenido a  $150^\circ\text{C}$  (figura 2a) el difractograma muestra un material casi amorfo. A medida que la temperatura aumenta, los picos observados a bajas temperaturas se definen mejor, lo cual demuestra la evolución de una fase cristalina, similar a la forma tetragonal de la zirconia, Z(t). En tratamientos térmicos subsiguientes, la fase tetragonal Z(t) se transforma en la fase monoclinica, Z(m). A altas temperaturas ( $900^\circ\text{C}$ ), la fase monoclinica Z(m) predomina y alcanza su más alta pureza después de calentarla a  $1100^\circ\text{C}$ .

Las curvas de ATD y ATG para las muestras frescas (figura 2b) exhiben la presencia de un pico endotérmico a  $97^\circ\text{C}$ , el cual está relacionado con la desorción de agua y etanol ocluidos en el gel. Dos picos exotérmicos aparecen a  $318$  y  $393^\circ\text{C}$ . Éstos están relacionados con la pérdida de grupos orgánicos residuales y la deshidroxilación, como lo muestra la pérdida del 12% en peso observada en la curva de ATG y un cambio en color. Otro pico exotérmico fue detectado a  $443^\circ\text{C}$ , el cual se relaciona con la transformación parcial de la fase tetragonal a la fase monoclinica.

La cristalización de la fase tetragonal Z(t) en  $\text{ZrO}_2$ , preparado por el proceso sol-gel, ha sido reportada a bajas temperaturas, cerca de los  $300^\circ\text{C}$ .<sup>24,30,35,36</sup> Esto se debe a la formación de zirconia microcristalina y a las condiciones de preparación.<sup>4,37-39</sup> Cuando la zirconia dopada nanocristalina es mantenida a una temperatura, la fase tetragonal se transforma en monoclinica,<sup>41,40</sup> una transformación que empieza a  $450^\circ\text{C}$ <sup>24</sup> y que se completa entre  $800$  y  $1000^\circ\text{C}$ .<sup>19,21,30</sup> En el presente estudio, sin embargo, la formación de la fase tetragonal Z(t) fue detectada por difracción de rayos X en etapas tempranas del tratamiento térmico ( $150^\circ\text{C}$ ). La transformación inicial a la fase monoclinica ocurre a  $443^\circ\text{C}$ . Esta transformación fue detectada por análisis térmico diferencial, pero no se observó por rayos X, debido a que la fase monoclinica tiene un tamaño de cristalita pequeño comparado con el de la fase tetragonal. La presencia de la fase monoclinica Z(m) fue confir-

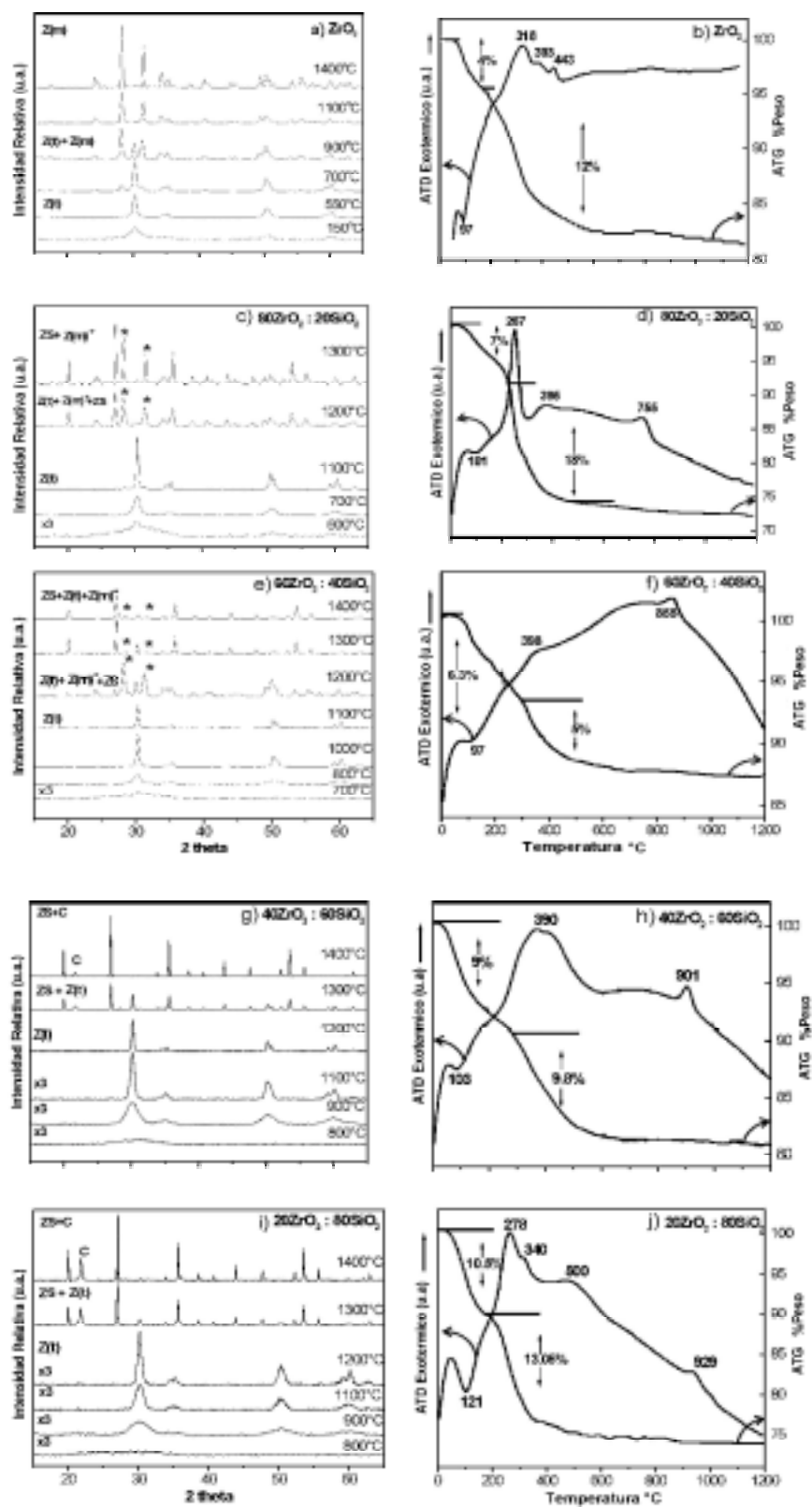


Fig. 2. Evolución de DRX y ATD/ATG con la temperatura para varias composiciones en el sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$ . Los picos de baja intensidad en los difractogramas fueron multiplicados por tres para su mejor comparación.

mada a 500°C al obtener un patrón de difracción de rayos X a una velocidad lenta de 0.002° por segundo.

El comportamiento de la cristalización de la zirconia se modificó por la adición de óxido de silicio. Para la composición 80ZrO<sub>2</sub>:20SiO<sub>2</sub> (figura 2c), el difractograma muestra un patrón casi amorfo con trazas de microcristales de zirconia tetragonal (600°C), que son indicadas por la presencia de un pico incipiente a 30.2° (2θ). A una temperatura más alta (700°C) se observó un aumento substancial en la intensidad de este pico, aunque la fase tetragonal Z(t) fue obtenida pura hasta una temperatura de 1100°C. La fase monoclinica Z(m) cristalizó a 1200°C y reaccionó con sílice amorfa para formar la fase ZrSiO<sub>4</sub> (ZS) con ambas fases coexistiendo a una temperatura de 1400°C. Cabe mencionar que a 1100°C, en la mezcla de óxidos, la fase tetragonal Z(t) se encontraba principalmente en forma cristalina, mientras que la zirconia pura ya se había transformado a la fase monoclinica.

El termograma mostrado en la figura 2d muestra un pico exotérmico a 395°C, el cual corresponde a la formación de zirconia tetragonal microcristalina,<sup>24</sup> aunque este proceso no fue detectado por difracción de rayos X por debajo de los 600°C. Un segundo pico exotérmico detectado a 755°C fue asignado a la cristalización en volumen de la fase tetragonal Z(t), ya que el pico de difracción correspondiente aumenta claramente (figura 2c).

Se observaron resultados similares a medida que el contenido de sílice aumentaba. En la composición 60ZrO<sub>2</sub>:40SiO<sub>2</sub> (figuras 2e y 2f), se observa la formación de zirconia tetragonal Z(t) en dos etapas: cristalización incipiente y cristalización en volumen, las cuales fueron detectadas por análisis térmico diferencial como dos picos exotérmicos a 398 y 855°C, respectivamente. El pico de alta temperatura concuerda con el patrón de difracción, donde se observa el pico de cristalización en volumen de la zirconia tetragonal Z(t) a 800°C.

Se detectó una transición polimórfica de la zirconia tetragonal Z(t) a la forma monoclinica Z(m) a 1200°C y se observó la formación inicial de la fase ZrSiO<sub>4</sub> (ZS). A medida que la temperatura aumentaba la intensidad relativa de los picos de la fase monoclinica disminuían, mientras que los picos correspondientes a la fase tetragonal Z(t) no cambiaron. Los picos de la fase ZS aumentaron su intensidad, lo cual sugiere que la fase monoclinica reac-

ciona fácilmente con la sílice amorfa para formar ZS, la que se encuentra en mayor proporción a 1400°C.

Para la composición 40ZrO<sub>2</sub>:60SiO<sub>2</sub> no se observó por difracción de rayos X la presencia de la fase tetragonal, sino hasta los 900°C (figura 2g). Esto se debió a la existencia de una alta concentración de sílice amorfa, que hizo difícil detectar a bajas temperaturas los picos de difracción de la fase tetragonal. La adición de sílice postergó la cristalización en volumen de la fase tetragonal Z(t), extendiendo su límite de estabilidad hasta 1200°C, 100°C más que en la composición previa. La formación de la fase ZS se observó a 1300°C, detectándose además trazas de zirconia monoclinica. La formación de la fase ZS fue completa a 1400°C y el exceso de sílice cristalizó en forma de cristobalita.

En la figura 2h se muestran los termogramas ATD/ATG, en los que se observa un pico endotérmico a 103°C, con una pérdida en peso de 7.45% (en el intervalo de 25 y 240°C), que se debe a la evaporación de agua, solventes y otros residuos. Se detectó una segunda pérdida en peso de 9.17%, que ocurre entre 240 y 510°C y que está asociada con la deshidroxilación de la muestra. La formación inicial de la fase tetragonal Z(t) se indica en el termograma como un pico exotérmico a una temperatura de 400°C, otro pico exotérmico a 901°C indica una segunda etapa de cristalización.

La composición rica en sílice, 20ZrO<sub>2</sub>:80SiO<sub>2</sub> (figuras 2i y 2j) exhibe un pico endotérmico a 121°C. Este pico aparece a una temperatura mayor (10 a 15°C) que las otras composiciones y se debe a la alta concentración de sílice producida a partir del proceso sol-gel, la cual contiene un alto número de grupos OH.<sup>7</sup> La presencia de grupos silanol genera la formación de puentes de hidrógeno y la existencia de interacciones dipolo-dipolo, lo que provoca que se requiera una mayor energía para desorber el etanol y agua. La curva de ATG (figura 2j) muestra una pérdida en peso de 10.5% a una temperatura de 210°C debido a la desorción de residuos de alcóxido, seguida por una pérdida en peso de 13% entre 210 y 390°C, lo que se atribuye a la deshidroxilación de la mezcla de óxidos.

Se observaron dos picos exotérmicos a 500 y 929°C, el primero corresponde a la etapa de cristalización inicial de la fase tetragonal Z(t) y a una segunda etapa de cristalización de la fase Z(t). A la temperatura más alta, los picos de difracción de la



fase tetragonal  $Z(t)$  aumentan su intensidad (figura 2j), haciéndose más definidos. Se encontró que la zirconia tetragonal coexiste con sílice amorfa hasta  $1200^\circ C$ , mientras que a altas temperaturas se detectaron la fase  $ZS$ , cristobalita y trazas de la zirconia tetragonal  $Z(t)$ .

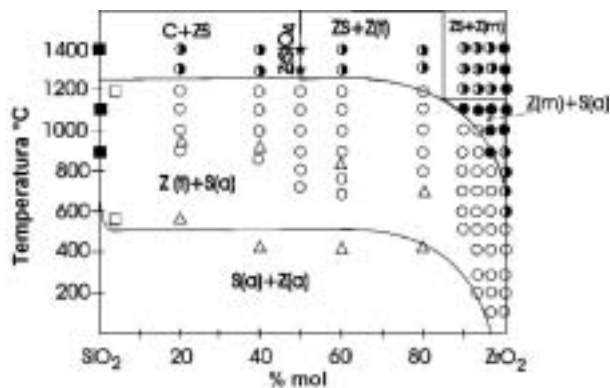


Figura 3. Diagrama de fase metaestable del sistema  $ZrO_2-SiO_2$  mostrando las fases formadas a diferentes temperaturas. Sílice amorfa,  $S(a)$ ; zirconia amorfa,  $Z(a)$ ; zirconia tetragonal,  $Z(t)$ ; zirconia monoclinica,  $Z(m)$ ; zirconia,  $ZS$ ; cristobalita,  $C$ . Los datos de DRX y ATD para la cristalización de  $Z(t)$  se representan por  $\circ$  y  $\Delta$ , respectivamente; los datos  $\square$  se obtuvieron de referencias;<sup>21,28,30,48</sup>  $\star$ ,  $ZS$ ;  $\blacksquare$ , cristobalita;  $\bullet$ ,  $Z(m)$ ;  $\circ$ , dos fases cristalinas.

Basándonos en la combinación de datos de difracción de rayos X y análisis térmico, se construyó un diagrama de fases, que muestra el proceso de cristalización en el sistema  $ZrO_2-SiO_2$  (figura 3). Aunque este diagrama no representa un diagrama de fases en equilibrio termodinámico, si muestra los intervalos de temperatura y composición de las diferentes fases formadas en el sistema  $ZrO_2-SiO_2$ , sintetizadas por el método de sol-gel. El intervalo de temperatura estudiado fue desde  $100$  hasta  $1400^\circ C$ , con un tiempo total de tratamiento térmico de  $182h$ .

La fase tetragonal estaba presente en los polvos preparados hasta  $500^\circ C$  en la zirconia pura. La siguiente etapa fue una transformación a la fase monoclinica (figura 3). Ambas fases coexistieron hasta una temperatura de  $1000^\circ C$ , mientras que a temperaturas mayores sólo se observó la presencia de la fase monoclinica. En todo el sistema, la primera fase en cristalizar fue la zirconia tetragonal. Comparando los patrones de difracción de rayos X con las tarjetas de datos (PDF-ICDD),<sup>42</sup> se observó una gran similitud entre la fase tetragonal preparada en el

presente estudio y la reportada por Teufer.<sup>43</sup> Sin embargo, la posición de los picos en la fase del presente trabajo están ligeramente desplazadas a valores mayores de  $2\theta$ . Por lo tanto, los parámetros de celda  $a$  y  $c$ , calculados a partir de las reflexiones  $(012)$  y  $(210)$ , fueron  $0.359$  y  $0.519$  nm, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para la zirconia estabilizada con ytria<sup>44,45</sup> o alúmina.<sup>46</sup>

Mediante la técnica de ATD se mostró que el proceso de cristalización de la fase tetragonal metaestable ocurre en dos etapas. Se encontró que la temperatura de cristalización inicial de  $Z(t)$  está en un intervalo entre  $400$  y  $500^\circ C$ , el cual aumentó a medida que lo hacía el contenido de sílice. Con tratamientos térmicos posteriores, una segunda etapa de cristalización fue observada, encontrando que la temperatura de cristalización aumentaba a medida que crecía el contenido de sílice. Ambos procesos están indicados en el diagrama de fases con el símbolo  $\Delta$ . La primera etapa de la cristalización de la fase tetragonal  $Z(t)$  fue difícil de detectar por difracción de rayos X, pero la etapa posterior fue claramente detectada debido al aumento en intensidad de los picos de los patrones de difracción (datos indicados como  $\circ$ ).

El comportamiento de la cristalización de las composiciones con  $90$ ,  $95$  y  $98\%$  molar de  $ZrO_2$  fue muy similar (figura 4). En estas mezclas, la cristaliza-

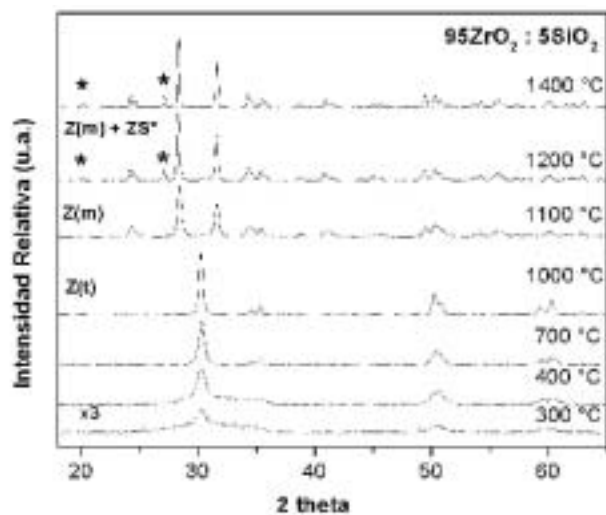


Fig. 4. Difractogramas de rayos X a diferentes temperaturas para la composición  $95ZrO_2 : 5SiO_2$  mostrando la presencia de  $Z(t)$  pura por encima de  $1000^\circ C$ .

ción se observó a temperaturas cercanas a 100°C, encontrando que el límite superior de la temperatura de cristalización para estas composiciones era más alto que el de la zirconia pura. Esto demuestra que la adición de pequeños porcentajes de sílice estabiliza la fase tetragonal. La transformación de fase tetragonal-monoclínica ocurrió a 800°C para la composición con 99% de  $ZrO_2$ , pero ésta aumentó hasta 1100°C para la composición con 90%, observando una pequeña región donde coexisten Z(m) y sílice amorfa (indicada por ● en la figura 3). A 1200°C, ambas fases reaccionan para formar la fase ZS (Zircón) con un exceso de  $ZrO_2$  monoclínico.

En general, el aumento en contenido de sílice en las composiciones estudiadas en el presente trabajo mejoró la estabilidad térmica de la fase Z(t), lo cual corrobora lo encontrado en otros estudios.<sup>16,21</sup> El límite de estabilidad superior de la fase tetragonal varía entre 850 y 1200°C, dependiendo de la proporción  $ZrO_2/SiO_2$ . Esto significa que el intervalo de coexistencia entre Z(t) y sílice amorfa se extiende en un amplio intervalo de composiciones y temperaturas.

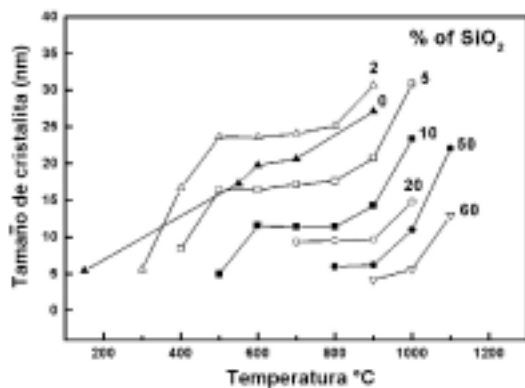


Fig. 5. Tamaños promedio de cristalitas obtenidos por DRX para zirconia tetragonal en varias composiciones a diferentes temperaturas.

Se estudió la formación de zircón ( $ZrSiO_4$ ) con la composición estequiométrica  $50ZrO_2:50SiO_2$ . En esta composición se detectó la fase tetragonal por difracción de rayos X desde 800 hasta 1100°C. La cristalización de Z(m) ocurre a 1150°C, temperatura en la empieza a reaccionar con la sílice amorfa para formar ZS (marcada por ★). La fase ZS pura fue obtenida cuando la mezcla fue tratada térmicamente a 1300°C por 50h; de acuerdo con la literatura, la formación de zircón (sin aditivos) requiere de temperaturas más altas.<sup>47</sup> La formación de esta fase se

muestra en la figura 3, donde el zircón es una línea que separa regiones de dos fases: en el lado izquierdo del diagrama se tiene una mezcla de ZS y cristobalita y en el lado derecho una mezcla de ZS y Z(t).

Las composiciones ricas en sílice no fueron estudiadas, pues ya han sido ampliamente reportadas<sup>21,28,30,48</sup> donde la temperatura de cristalización de estas composiciones aumenta hasta 800°C (datos marcados por □, figura 3). La sílice amorfa se mantuvo como tal hasta los 900°C, luego se detectó la presencia de cristobalita (indicada por ■),<sup>31</sup> observando que la cristalinidad crecía a medida que la temperatura aumentaba hasta 1400°C. El tamaño de partícula de la fase tetragonal durante el proceso de cristalización fue determinado por la técnica de difracción de rayos X (método Scherrer) mediante la evaluación de la anchura de pico a la altura media de la reflexión (101), utilizando el programa de ajuste de perfil.<sup>49</sup> Se encontró que el tamaño de cristalitas (figura 5) variaba entre 5 y 27 nm antes de que se llevara a cabo la transformación de fase tetragonal-monoclínica, dependiendo del tratamiento térmico. Este tamaño de cristalitas es menor que el tamaño crítico teórico de 30 nm,<sup>18</sup> pero corresponde bien con otros resultados experimentales.<sup>24</sup> Es notable que el crecimiento en el tamaño de la cristalitas, en las composiciones ricas en zirconia, exhibe una etapa en la que permanece casi constante en un amplio intervalo de temperaturas (de 450 a 800°C), pero esta etapa disminuye y casi desaparece a medida que la concentración de sílice aumenta (figura 5). Entre los 800 y 900°C, la pendiente cambia debido al rápido crecimiento en la matriz de grano fino.

En todos los casos, el crecimiento de cristalitas se llevó a cabo antes de la transformación tetragonal-monoclínica.<sup>23</sup> El crecimiento de grano fue detenido por el bajo coeficiente de expansión de la matriz de sílice, lo que inhibió la transformación monoclínica y favoreció la estabilidad de la fase tetragonal de los óxidos mixtos. Además, la adición de sílice ayudó a mantener las partículas de zirconia por debajo del tamaño crítico.<sup>16-18,30</sup>

De hecho, la adición de sílice retardó substancialmente la transformación tetragonal-monoclínica en la zirconia, la cual no ocurrió hasta que las muestras fueron calentadas progresivamente a 1200°C durante 168h. Esta transformación en zirconia pura ocurre después de calentar a 600° por 84h. Este resultado contrasta con los reportados en otros estu-

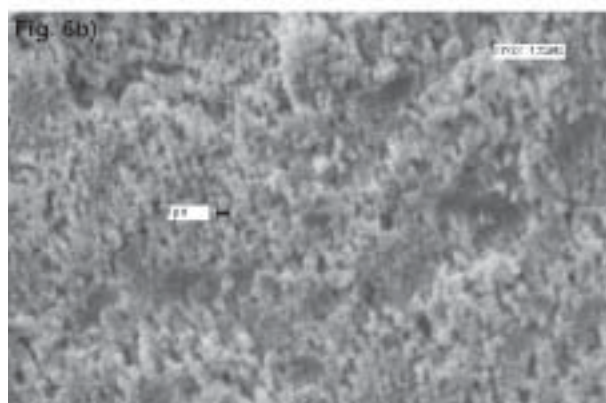
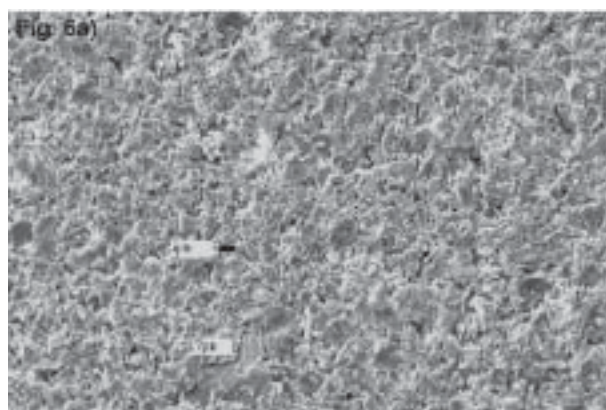


Fig. 6. Micrografías MEB mostrando la morfología de  $ZrO_2$ . (a) Fase tetragonal a  $550^\circ C$  (500x, magnificación original); (b) distribución de grano de m- $ZrO_2$  a  $1250^\circ C$  (2000x, magnificación original).

dios en los cuales la transformación ocurrió después de pocas horas de tratamiento a altas temperaturas.<sup>16,21,28-30</sup> La morfología de diferentes composiciones y a diferentes temperaturas fue analizada por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes de la zirconia pura muestran diferentes morfologías. A  $550^\circ C$ , la fase tetragonal tiene una distribución de grano con partículas pequeñas de  $5\ \mu m$  y con superficies planas y lados suavizados (figura 6a). Un cambio drástico en la morfología ocurrió en la temperatura de transformación de fase tetragonal-monoclinica, los granos adquirieron una forma esférica, con una distribución de grano homogénea y un tamaño de partícula que variaba entre  $5$  y  $1\ \mu m$  (figura 6b).

Para la mezcla de óxidos, la morfología observada estaba fuertemente relacionada a la fase detectada. A bajas temperaturas, las muestras amorfas (figura 7a) exhiben una distribución de grano heterogénea, con partículas grandes ( $30-10\ \mu m$ )

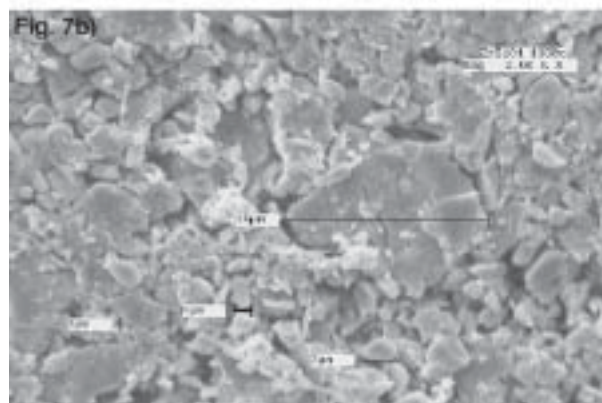
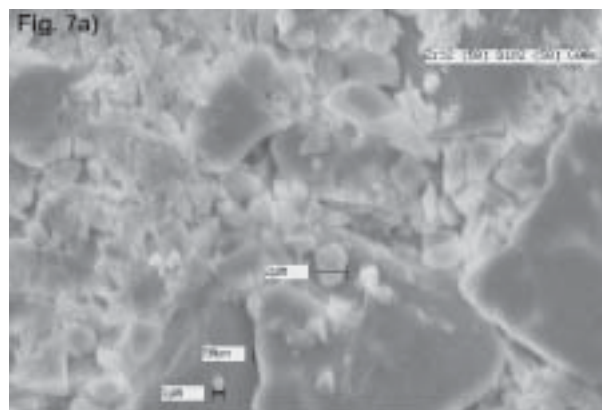


Fig. 7. Micrografías MEB mostrando el cambio de morfología con la temperatura para la composición  $50ZrO_2 \cdot 50SiO_2$ . Distribución granulométrica a: (a)  $600^\circ C$  (2000x) y (b)  $1350^\circ C$  (2000x).

rodeadas por pequeñas ( $1-2\ \mu m$ ). Los granos tienen superficies suaves sin porosidad y muestran un plano de fractura típico de los materiales vítreos.<sup>50</sup> La morfología cambia en las muestras cristalinas, los granos tienen superficies con formas irregulares (figura 7b). Se observaron características similares en todas las composiciones a altas temperaturas ( $1200-1400^\circ C$ ).

Se utilizó EDXA para obtener la proporción atómica semicuantitativa de Zr/Si y para confirmar que no se había llevado a cabo una separación macroscópica de fases durante la síntesis o el tratamiento térmico de los óxidos. Para este propósito, se llevaron a cabo varias mediciones en diferentes puntos dentro de la muestra, las cuales indicaron una proporción constante de Zr/Si.

## Conclusiones

Las muestras que contenían zirconia, sílice y mezclas



de óxidos fueron preparadas por la técnica de sol-gel a partir de alcóxidos. Estas muestras fueron mantenidas a diferentes temperaturas entre 100 y 1400°C, haciendo incrementos de 100°C cada 14h, con un tiempo total de tratamientos térmicos de 182h. El comportamiento de la descomposición térmica y la cristalización de las diferentes composiciones fueron analizadas por difracción de rayos X y análisis térmico simultáneo ATD/ATG. El uso de estas dos técnicas fue muy efectivo para realizar el análisis de la etapa de cristalización de la zirconia tetragonal, su estabilización y su transformación a una fase monoclinica en composiciones con diferente contenido de sílice.

Se presenta un diagrama de fases metaestable en el sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$ . La región en la que coexisten la zirconia tetragonal y sílice amorfa se extiende en un amplio intervalo de composiciones y temperaturas. Para composiciones con alto contenido en zirconia (< 5% de  $SiO_2$ ) la cristalización de la fase tetragonal Z(t) ocurre a bajas temperaturas (aproximadamente 300°C). A través del análisis térmico diferencial se mostró que la cristalización ocurría en dos etapas. En la primera etapa la zirconia substituía algunos átomos de silicio en el enrejado de  $ZrO_2$ - $SiO_2$ , a medida que la temperatura aumentaba, se observó que nanopartículas de  $ZrO_2$  se segregaron sobre la superficie y se incorporaron en la matriz de sílice. Esto permitió que se llevara a cabo la cristalización de la fase tetragonal Z(t) a partir de zirconia amorfa a dos intervalos de temperatura: 400-600°C y 900-1000°C.

Se observó una región de transición polimórfica tetragonal-monoclinica en las composiciones ricas en zirconia, lo cual significa que el tamaño crítico de la transformación tetragonal-monoclinica disminuye a medida que el contenido de  $SiO_2$  aumenta. El tamaño de cristalita fue un factor importante que determinó la temperatura para llevar a cabo la transformación de Z(t) en Z(m).

El análisis morfológico mostró que el incremento de zirconia produjo una alta distribución homogénea de los granos, con una pérdida de las características vítreas del material.

## Resumen

Los polvos en el sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$ , obtenidos por el método sol-gel, se produjeron utilizando alcóxido de silicio (TEOS) y propóxido de zirconio. Después

de la gelación, se investigó la cristalización del  $ZrO_2$  por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (ATD/ATG), y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los geles frescos eran amorfos. Se llevaron a cabo tratamientos térmicos de 100 hasta 1400°C, manteniéndolos por períodos de tiempo de hasta 182h. La primera fase en cristalizar fue la zirconia tetragonal Z(t), entre 300 y 500°C. La temperatura de cristalización para las composiciones ricas en zirconia fue menor y aumentó a medida que el contenido de sílice aumentaba. El análisis térmico diferencial (ATD) mostró que la cristalización de Z(t) ocurría en dos pasos. La transformación de zirconia tetragonal a monoclinica ocurría a 1000°C y era claramente observada sólo en composiciones ricas en zirconia (>80%). La sílice permanecía amorfa hasta 1200°C, cuando se formaba la fase  $ZrSiO_4$ . Se propuso un diagrama de fases sol-gel metaestable para mostrar el proceso de cristalización en el intervalo de temperatura de 100 a 1400°C.

*Palabras clave:* Zirconia; Transformaciones de fase; Sílice; Sol-gel.

## Abstract

$ZrO_2$ - $SiO_2$  sol-gel powders were produced using tetraethoxysilane (TEOS) and zirconium propoxide. After gellation, the  $ZrO_2$  crystallization process was investigated using X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/TGA), and scanning electron microscopy (SEM). Fresh gels were amorphous. Thermal treatments were carried out from 100 to 1400°C for a total annealing time of 182 h. Tetragonal zirconia, Z(t) was the first phase to crystallize, between 300 and 500°C. Crystallization temperature was lower for zirconia-rich compositions, increasing as silica content was raised. DTA analysis showed that Z(t) crystallization occurred in two stages. Complete tetragonal-monoclinic zirconia transformation occurred near 1000°C, and was clearly observed only in  $ZrO_2$ -rich compositions (>80%). Silica remains amorphous until 1200°C, when  $ZrSiO_4$  formation took place. A metastable sol-gel phase diagram was proposed to show the crystallization process between 100 and 1400°C.

*Keywords:* Zirconia; Phase transformation; Silica; Sol-gel.

## Referencias

1. J. Brinker y G. Scherer. "Sol-Gel Science" Academic Press; San Diego (1985).
2. L.C. Klein, Ann. Rev. Mar. Sci. **15**,227 (1985).
3. A.J. Burgraaf and Keiser, in "Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications" (R.R. Bhave, Ed.), p.10, Van Nostrand-Reinhold, New York, (1991).
4. B. E. Yoldas, J. Sol-Gel Sci. Tech. 1,65 (1993).
5. T. López, M. Azomoza, L. Razo and R. Gómez J. Non-Cryst. Solids 108,45 (1989).
6. S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini and G.E.E Gardes, Adv. Colloid Interface Sci. 5,245 (1976).
7. T. López, A. Romero and R. Gómez, J. Non-Cryst. Solids 127,307 (1991).
8. T. López and R. Gómez, in "Sol-Gel Optics: Processing and Applications" (L.C. Klein, Ed.), Chap.16, p.345, Kluwer, Boston, (1994).
9. C. Sanchez and J. Livage, New J. Chem. **14**, 513 (1990).
10. K. Tanabe, Mater. Chem. Phys. 13, 347 (1985).
11. G. T. Mamott, P. Barnes, S.E. Tarling, S.L. Jones and C.J. Norman, J. Mater. Sci.,26, 4054 (1991).
12. D.R. Acosta, O. Novaro, T. López and R. Gómez, J. Mater.Res. 10,1397 (1995).
13. D.A. Ward and E.I. Ko, Chem. Mater. 5, 956 (1993).
14. T. López, J. Navarrete, R. Gómez, O. Novaro, F. Figueras and H. Armendáriz, App. Catal. A 125,217 (1995).
15. R. Stevens. "Zirconia and Zirconia Ceramics" (Magnesium Elektron pub. No 113 (1986).
16. G. Monros, M.C. Marti, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano y M. Anglada, J. Mater. Sci. 28, 5852 (1993).
17. M. Vallet-Regi, S. Nicolopoulos, J. Roman, J.L. Martínez y J.M. González-Cabret, J. Mater. Chem. 7, 1017 (1997).
18. M. Dechamps, B.Djuricic and S.Pickering, J. Am. Ceram. Soc. 78,2873 (1995).
19. Gulino, R. Egdell and G. Baratta, J. Mater. Chem. 6, 1023 (1997).
20. Gulino, R. Egdell, G. Baratta, G. Compagnini y I. Fragala, J. Mater. Chem. 7, 1023 (1997).
21. V.S. Nagarajan y K.J. Rao, J. Mater. Sci., 24, 2140 (1989).
22. F.F. Lange, J. Mater. Sci. 17,225 (1982).
23. Z. Zhan and H.C. Zeng, J. Mater.Res.13, 2174 (1998).
24. R. Gómez, T. López, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldu and O. Novaro, J. Sol-Gel Sci. Tech. 11, 309 (1998).
25. T. López, F.Tzompantzi, J. Navarrete, R. Gómez, J.L. Boldu, E. Muñoz and O. Novaro, J. Catal. 181, 285 (1999).
26. C. Morterra, G. Cerrato and V. Bolis, Catal. Today 17,505 (1993.)
27. J.B. Miller and E.I.Ko, Adv. Catal. Nanostruct. Mater. 2,21 (1996).
28. I.M. Miranda-Salvado, C.J. Serna and J. Ma. Fernández Navarro, J. Non-Cryst. Solids 100,330 (1988).
29. I.M. Miranda-Salvado y J. Ma. Fernández Navarro, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 7 (1992)31C.
30. M. Adrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin and A. Vioux, J. Mater. Chem 6,1665 (1996).
31. K: Kamiya,S. Sakka and Y. Tatemichi, J.Mater.Sci.15, 1765 (1980).
32. R. Dal Maschio, M. Filiponi, G.D. Soraru y G. Carturan, Am. Ceram. Soc. Bull. 71, 204 (1992).
33. S.W Wang, X.X. Huang and Guo, J.J. Mater.Sci. 32,197 (1997).
34. M.Nogami, J. Non-Cryst. Solids, 69,415 (1985).
35. D.J. Suh and T.J. Park, J. Chem. Mater.8, 509 (1996).
36. T. López, M. Asomoza and R. Gómez, Thermochim. Acta 223,233 (1993).
37. R.P. Denkwicz, Jr., K:S. TenHuisen and J.H. Adair, J. Mater. Res 5,2698 (1990).
38. A. Clearfied, J. Mater. Res. 5,161 (1990).
- 39.- X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi and R. Gómez, J. Solid State Chem. 135, 28 (1998).
40. A. Chattejee, S.K. Padhan, A. Datta, M. De and D. Chakravorty, J. Mater. Res. 9,252, (1994).
41. P.B. Becher, J. Am. Ceram.Soc. 75, 493 (1992).
42. Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, USA (1998).
43. G. Teufer, Acta Crystallogr. 15, 1187 (1962).
44. C.J. Howard, R.J. Hill and Reichert, Acta Crystallogr. B. 44,116 (1988).
45. U. Martin, H. Boysen and F. Frey, Acta Crystallogr. B. 49,403 (1993).
46. M. Morán Pineda, S. Castillo, T. López, R. Gó-

- mez, Cordero-Borboa and O Novaro, Appl. Catal. B. 542,1 (1999).
47. W. Buttermann and Foster, Am. Mineral. 52, 880 (1967).
48. F. Tzompantzi, Ph D, Tesis. UAM- Iztapalapa (2000).
49. B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts (1978).
50. J. Ma. Fernández Navarro. "El vidrio; constitución, fabricación, propiedades". (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Inst. de Cerámica y Vidrio, Madrid (1985).