

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



"ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN  
DEL SISTEMA BINARIO  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  SINTETIZADO

<sub>2</sub> <sub>1</sub>

POR EL MÉTODO DE SOL-GEL"

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

POR:

DANIEL HECTOR AGUILAR TREVIÑO

MONTERREY, N. L.

FEBRERO DE 1998

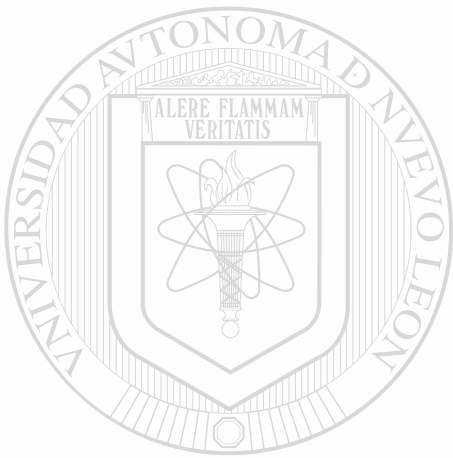
TM

Z5521

ECO

1998

A3



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACION  
DEL SISTEMA BINARIO SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> SINTETIZADO  
POR EL METODO DE SOL-GEL

TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN  
COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

POR

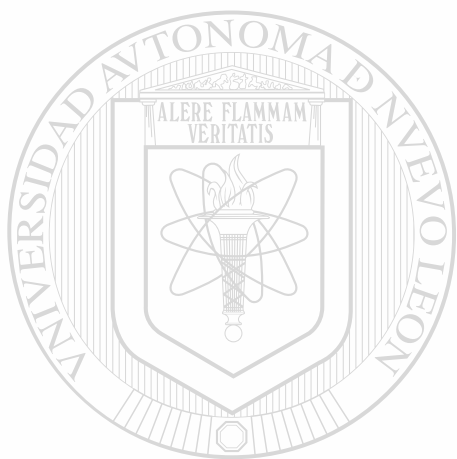
DANIEL HECTOR AGUILAR TREVIS

MONTERREY N L

FEBRERO DE 1998

TM  
Z5521  
FCQ  
1998  
A3.

0119-96760



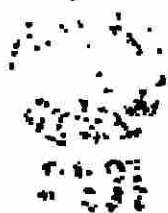
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS.



**“ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DEL  
SISTEMA BINARIO  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  SINTETIZADO POR EL  
MÉTODO DE SOL-GEL”**

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER  
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD  
EN INGENIERIA CERÁMICA.



FONDO  
TESIS

Por

**DANIEL HÉCTOR AGUILAR TREVIÑO.**

MONTERREY, N.L.

FEBRERO DE 1998.

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DEL SISTEMA BINARIO  
SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> SINTETIZADO POR EL MÉTODO DE SOL-GEL”**

**APROBACIÓN DE LA TESIS:**

---

**DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ.  
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS.**

---

**DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN.  
CO-ASESOR Y SINODAL.**

---

**DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA.  
REVISOR Y SINODAL.**

---

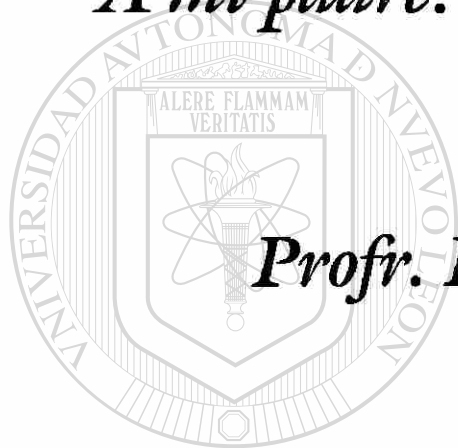
**DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES.  
REVISOR Y SINODAL.**

---

**M.C. MARTHA A. SÚAREZ HERRERA.  
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS.**

# ***DEDICATORIA:***

***A mi padre:***



***Profr. Daniel Aguilar Silva.***

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

***A mi madre y mejor amiga:***

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***Profra. Laura Alicia Treviño García.***



## AGRADECIMIENTOS.

La realización de este trabajo de tesis no hubiese sido posible sin la colaboración desinteresada de un gran número de compañeros y amigos que me apoyaron durante las diversas etapas de elaboración de la misma. Por medio de este escrito quisiera hacer público mi más sincero agradecimiento hacia ellos; especialmente a: I.Q. Yadira González y M.C. Lorena Garza por su ayuda con en el análisis térmico; Q.I. Ma. del Pilar Rosado e Ing. Arturo Leaf durante la medición de área superficial BET; Ing. Omar Garza, I.Q.A. Lorena Cruz, e I.M. Eyleen Hidalgo, durante el análisis por SEM; I.Q. Norma López durante el uso de la caja seca, e I.Q. Leopoldo Treviño durante el refinamiento de parámetros de celda.

Al comité académico y de revisión de este trabajo por enriquecer su contenido con sus valiosos comentarios y sugerencias, especialmente a la Dra. Leticia Torres Guerra, al Dr. Antonio Fernández Fuentes, y al Dr. Azael Martínez de la Cruz.

---

A mi asesor principal el Dr. Luis Carlos Torres, por haber depositado su confianza en mí y permitirme la libertad para seguir mi propio estilo durante la realización de esta tesis.

Muy especialmente, a mi co-asesora, Dra. Patricia Quintana Owen, por su invaluable ayuda, pero sobre todo, por su paciencia durante la etapa de escritura.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a este trabajo a través del proyecto Ref. 1139P-A9507; y hacia mi persona por medio del programa nacional de becarios de Maestría en Ciencias.

## RECONOCIMIENTOS.

Por medio de este escrito quiero hacer un reconocimiento a todas las personas quienes, de alguna u otra forma, influyeron en mí persona para que pudiera llevar a buen término esta tesis.

A mis padres: **Profra. Laura Alicia Treviño García** y **Profr. Daniel Aguilar Silva**; quienes me han apoyado en todo desde que inicié esta etapa en mis estudios, y sobre todo, durante la etapa de escritura de esta tesis.

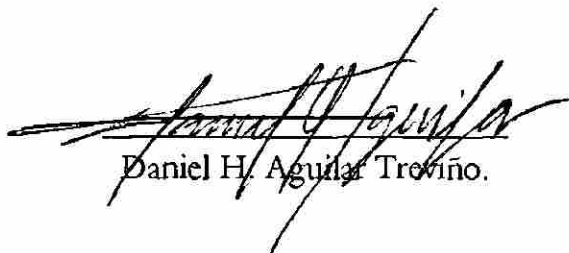
A todos mis amigos y compañeros de CIDEMAC, quienes me demostraron su apoyo e interés, especialmente a: Ale, Aza, Isaías, Lore, Maestra Aracely, Nabel, Dr. Nelson, Dra. Paty, Yadira y a mis compañeros de generación: Claudia y Edgar.

A todos mis “cyberfriends” que siempre me enviaron porras durante la escritura de este trabajo y buenos deseos en su culminación.

A mis buenos amigos Graciela, Norma y Polo por hacer mucho más agradable y llevadero el proceso de elaboración de esta tesis.

Especialmente a dos amigas muy especiales para mí: Raquel y Paty, gracias por todo.

A todos ustedes mi mas sincero reconocimiento.



Daniel H. Aguilar Treviño.

## ÍNDICE.

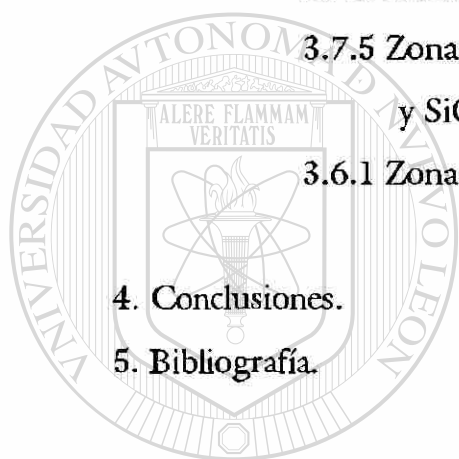
Resumen.	1
1. Introducción.	
1.1 Generalidades	3
1.2 Antecedentes	4
1.3 Proceso Sol Gel	9
1.3.1 Generalidades	9
1.3.2 Ventajas y aplicaciones del método sol-gel	12
1.3.3 Alcóxidos de metales de transición	13
1.3.4 Efecto del catalizador	13
1.3.5 Estructura de los productos de condensación	14
1.3.6 Síntesis de multicomponentes	14
1.4 Objetivo del trabajo	15
2. Experimental.	
2.1 Métodos de síntesis	
2.1.1 Reactivos y materiales utilizados	17
2.1.2 Síntesis sol-gel	18
2.1.3 Síntesis de SiO <sub>2</sub> puro	19
2.1.4 Síntesis de ZrO <sub>2</sub> puro	21
2.1.5 Síntesis de las mezclas con composición (x) ZrO <sub>2</sub> (1-x)SiO <sub>2</sub>	23
2.1.6 Molienda y tratamiento térmico de los polvos	29

2.2 Métodos experimentales de caracterización	30
2.2.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)	30
2.2.2 Difracción de rayos x, método de polvos	31
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental EDXA	32
2.2.4 Medición de área específica BET multipunto	33

### 3. Resultados.

3.1. Análisis realizados	38
3.2. Difracción de rayos x	38
3.2.1 SiO <sub>2</sub> puro	39
3.2.2 Región rica en SiO <sub>2</sub>	40
3.2.3 Silicato de Zirconio	45
3.2.4 Región rica en ZrO <sub>2</sub>	47
3.2.5 ZrO <sub>2</sub> puro	56
3.3. Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)	57
3.3.1 Composiciones ZrO <sub>2</sub> (20) SiO <sub>2</sub> (80) y ZrO <sub>2</sub> (40) SiO <sub>2</sub> (60)	57
3.3.2 Composiciones ZrO <sub>2</sub> (60) SiO <sub>2</sub> (40)	60
3.3.3 Composición ZrO <sub>2</sub> puro	62
3.4 Obtención de los parámetros de celda de la fase tetragonal	65
3.5 Área superficial BET multipunto	69
3.6 Microscopía electrónica de barrido	71
3.6.1 SiO <sub>2</sub> puro	71
3.6.2 Zona de coexistencia de ZrO <sub>2</sub> amorfo y SiO <sub>2</sub> amorfo	76

3.6.3 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ tetragonal y $SiO_2$ amorfo	81
3.6.4 Zona de existencia de silicato de zirconio	84
3.6.5 $ZrO_2$ puro	88
3.7 Discusión: Análisis del proceso de cristalización en el sistema $ZrO_2$ - $SiO_2$	92
3.7.1 $SiO_2$ puro	92
3.7.2 $ZrO_2$ puro	94
3.7.3 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ amorfo y $SiO_2$ amorfo	96
3.7.4 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ tetragonal y $SiO_2$ amorfo	99
3.7.5 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ monoclinico y $SiO_2$ amorfo	100
3.6.1 Zona de formación de silicato de zirconio	101
4. Conclusiones.	104
5. Bibliografía.	107



U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

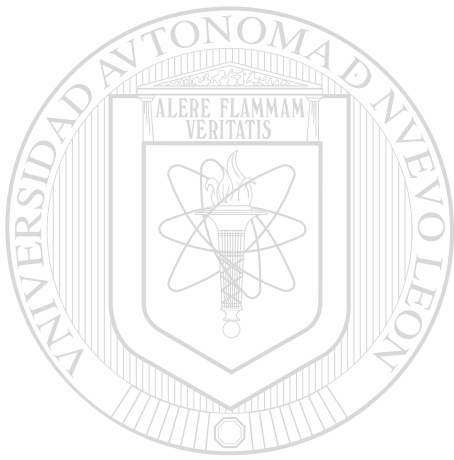


## Resumen.

En el presente trabajo de investigación se estudió el diagrama de fases binario  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sintetizado por el método de sol-gel; haciendo énfasis en el análisis del proceso de cristalización en el sistema, identificación de las fases presentes, determinación de las zonas de coexistencia de fases, temperaturas de cristalización y de transformación.

Se sintetizaron diversas composiciones dentro del sistema, en el intervalo de 0 a 100 % de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{SiO}_2$ , las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico desde 100 °C hasta 1400 °C. Los productos se caracterizaron por: difracción de rayos x en polvos, análisis térmico diferencial/termogravimétrico simultáneos, microscopía electrónica de barrido, análisis elemental EDXA y medición de área superficial BET.

Se determinaron cinco regiones de coexistencia de fases, las cuales se presentan inicialmente como fases amorfas, cristalizando posteriormente la fase tetragonal del óxido de zirconio. El estudio demostró que la adición de óxido de silicio favorece la estabilidad térmica de la zona de coexistencia de fases amorfas y produce un incremento en la temperatura de cristalización de la fase tetragonal del óxido de zirconio. Además se determinó que la fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  sintetizada presenta parámetros de celda similares a un óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# ***1. INTRODUCCIÓN***

## 1. Introducción.

### 1.1 Generalidades.

En los últimos años se ha generado un gran interés en probar materiales cerámicos sintetizados por el método de sol-gel para una amplia gama de aplicaciones de cerámica avanzada, como en las áreas de catalizadores sólidos, inmovilización de enzimas y microorganismos, microfiltración, desarrollo de sensores, etc. <sup>(1,2)</sup>

Las características del proceso de sol-gel permiten la obtención de materiales de alta pureza y homogeneidad, así mismo facilitan el control del tamaño de partícula y área específica de los productos <sup>(3,4,5,6)</sup>. Los óxidos cerámicos como el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{ZrO}_2$  presentan propiedades deseables para su aplicación en soportes de cualquier tipo como: gran resistencia al ataque químico, alta estabilidad térmica, y resistencia mecánica; además de características especiales intrínsecas de cada óxido.

Las ventajas ofrecidas individualmente por estos materiales son la base de una gran cantidad de procesos en la actualidad, como la industria del vidrio y de refractarios. La obtención de materiales que pudiesen presentar una combinación de propiedades de ambos óxidos abren una amplia gama de posibilidades para aplicaciones a escala industrial en productos de valor agregado.

Las propiedades macroscópicas de un cerámico se correlacionan con varios factores como, entre muchos otros, los siguientes: 1) el tipo y número de elementos presentes, 2) tipo y número de fases presentes en su composición, 3) tipo de interacción entre dichas fases, 4) métodos de síntesis, 5) método de procesamiento, etc.



En este trabajo de tesis se estudió el sistema  $ZrO_2-SiO_2$  mediante la técnica sol-gel, las técnicas de caracterización se enfocaron a la identificación de las fases presentes, determinación de su rango de estabilidad térmica, e identificación del tipo de interacción entre las mismas.

## 1.2 Antecedentes.

### a) Propiedades del $ZrO_2$ <sup>(7)</sup>.

El óxido de zirconio es un material que ha sido usado ampliamente, ya sea en estado puro o mezclado con otros óxidos, por sus aplicaciones en materiales de alta tecnología. Las propiedades de las cerámicas de zirconio presentan una combinación de fuerza y resistencia mecánicas, alto punto de fusión, y son inertes al ataque químico; lo que permiten la aplicación de estos materiales bajo una amplia gama de condiciones de trabajo.

Entre las principales aplicaciones de los productos de zirconio en el área cerámica se encuentran la fabricación de materiales de corte, partes de motores, refractarios, fibras y recubrimientos aislantes; en la industria del vidrio se utiliza como agente nucleante para la obtención de vitrocerámicos. Asimismo en la industria de la fabricación de esmaltes y pigmentos se utiliza  $ZrSiO_4$  como opacificante y para la obtención de colores cerámicos.

En el campo de la cerámica avanzada se han aprovechado las propiedades eléctricas de algunos compuestos de zirconio para su empleo como electrolitos sólidos, catalizadores sólidos, celdas de combustibles, y cerámicas piezoeléctricas.

Una característica importante del óxido de zirconio es la existencia de varias formas polimórficas dependiendo de la temperatura, exhibiendo tres polimorfos bien definidos, monoclinico, tetragonal y cúbico, además se ha demostrado la existencia de una fase ortorrómbica estable a altas presiones<sup>(8)</sup>.

La fase monoclinica es estable hasta 1170 °C en donde se transforma a la fase tetragonal, la cual es estable hasta aproximadamente 2370 °C, donde existe la fase cubica hasta el punto de fusión de 2680 °C. Sin embargo desde hace tiempo se ha reportado la existencia de las fases metaestables tetragonal y cúbica a bajas temperaturas, obtenidas mediante un proceso de dopado con  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  o  $\text{Y}^{+3}$ .

#### b) Propiedades del $\text{SiO}_2$ <sup>(9)</sup>.

Además de propiedades como una buena inerticidad química y una buena estabilidad termomecánica, una de las principales características del óxido de silicio es su habilidad para formar vidrio. Desde tiempos inmemoriales el óxido de silicio, en combinación con otros elementos, se ha utilizado para fabricar vidrios de todo tipo. Asimismo la industria cerámica tradicional, también llamada acertadamente, cerámica de silicatos, está basada en la formación de fases vítreas dentro de una matriz cerámica.

Entre las propiedades de los vidrios de sílice pura, podemos mencionar una excelente resistencia al ataque químico, bajo coeficiente de expansión térmica, alta transparencia, etc. Últimamente se han empleado compuestos de sílice, sintetizados por la técnica sol-gel, en las áreas de cerámica avanzada como soporte para catalizadores y para inmovilización de enzimas<sup>(2)</sup>.

Las principales formas polimórficas del óxido de silicio son el beta y alfa-cuarzo, la  $\alpha$ -tridimita y la  $\alpha$ -cristobalita. El  $\beta$ -cuarzo se transforma en  $\alpha$ -cuarzo a 573 °C, el cual es estable hasta la temperatura de 867 °C, transformándose en  $\alpha$ -tridimita. A 1470 °C ocurre la transformación a  $\alpha$ -cristobalita y a temperaturas superiores de 1713 °C se produce la fusión.

c) Diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$ .

El diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$  ha sido estudiado por varios autores desde finales del siglo pasado, sin embargo no fue hasta 1967 en que se realizó un estudio confiable de este sistema<sup>(10)</sup>. Este diagrama fue estudiado por Butterman<sup>(11)</sup> y co., y se muestra en la figura 1.1.

En este sistema solamente se presenta la formación de un compuesto binario, el  $ZrSiO_4$ , a temperaturas mayores de 1600 °C. Aunque anteriormente se sugirió la existencia de una solución sólida de  $SiO_2$  en  $ZrO_2$ , este estudio demostró que los límites de formación de la solución sólida no exceden el 0.1 % de óxido de silicio en el óxido de zirconio, por lo que para fines prácticos los efectos de esta solución pueden ser ignorados.

d) Sistema  $SiO_2$ - $ZrO_2$  sintetizado por la técnica de sol-gel.

En la actualidad existe una gran cantidad de trabajos de investigación enfocados al estudio de las propiedades individuales del  $SiO_2$  y del  $ZrO_2$  sintetizados por el método de sol-gel; sin embargo el trabajo efectuado en el sistema  $SiO_2$ - $ZrO_2$  ha sido relativamente escaso<sup>(12,13,14,15,16,17)</sup>.

**SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**

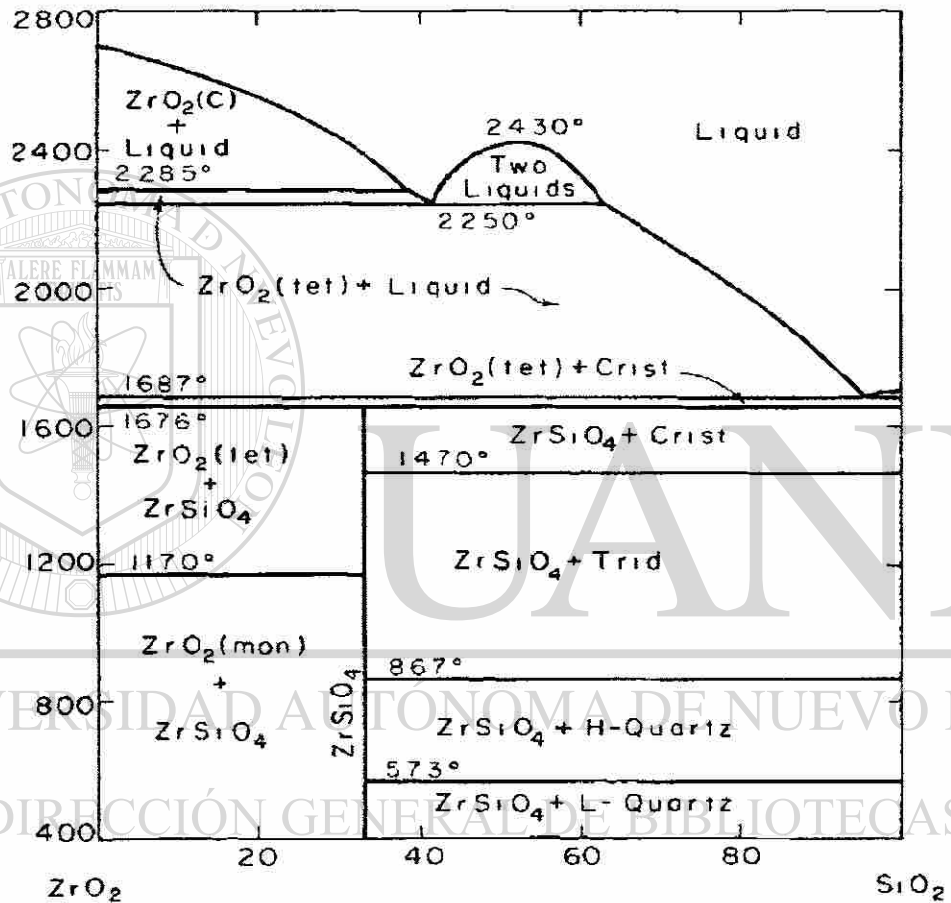


Figura 1.1 Diagrama de fases binario del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> determinado por Buttermann y co<sup>(11)</sup>.

Los trabajos realizados se han limitado a unas pocas composiciones dentro del sistema, no superando el 50 % molar de óxido de zirconio en óxido de silicio; y se han enfocado al estudio del rango de formación de fases amorfas, o vidrios.

Entre otros autores que han estudiado algunas composiciones dentro del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sintetizadas por la técnica sol-gel, podemos destacar a Nogami<sup>(18)</sup>, quien estudió las propiedades de vidrios, en forma de capas delgadas, con un contenido desde 5 % hasta 50 % de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{SiO}_2$ .

Dal Maschio y co.<sup>(19)</sup>, incursionaron en la fabricación de fibras con composición  $\text{ZrO}_2(20)\ \text{SiO}_2(80)$ , con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las mismas. Miranda y co.<sup>(20)</sup>, realizaron estudios de microdureza en vidrios prensados isostáticamente, con un contenido de hasta 55 % molar de  $\text{ZrO}_2$ . Hasta la fecha, autores como Mahandrimanama<sup>(21)</sup>, han enfocado sus esfuerzos al estudio de la formación de vidrios dentro del sistema.

En este trabajo nos enfocamos en la síntesis, vía sol-gel, de un amplio rango de composiciones dentro del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , desde 20 hasta 99 %; y en el estudio del proceso de cristalización en el sistema, es decir, la formación de fases, determinación de sus rangos de coexistencia, estabilidad, temperaturas de cristalización y de transformación.

### 1.3. Proceso Sol-Gel <sup>(3)</sup>.

#### 1.3.1 Generalidades.

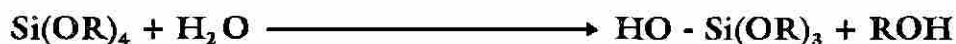
Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un sol puede ser usado para generar polímeros inorgánicos de los cuales se pueden obtener materiales cerámicos. En la técnica de sol gel se parte de un precursor o compuesto inicial para formar la solución coloidal (sol) posteriormente las condiciones de la solución se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel.

Los precursores pueden ser de tipo inorgánico (que no contienen carbón) como una sal; u orgánicos (grupos que contienen carbón) como un alcóxido. Los alcóxidos son los tipos de precursores más ampliamente usados en el campo de la técnica de sol-gel.

Un alcóxido está compuesto de un ion metálico unido por medio de un enlace de oxígeno con uno o mas ligandos del tipo "alcoxi". Un grupo alcoxi es formado al remover un protón del grupo hidroxilo presente en un alcohol. Por ejemplo; un grupo metoxy ( $\cdot\text{OCH}_3$ ) se obtiene al retirar el ion  $\text{H}^+$  del alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ), un grupo etoxy ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ) se obtiene al retirar el ión  $\text{H}^+$  del alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ). El alcóxido más ampliamente estudiado en los procesos de sol-gel es el tetraetóxido de silicio o TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

En el caso de precursores orgánicos, la dispersión coloidal se obtiene sometándolo a una reacción de hidrólisis. Los alcóxidos metálicos son precursores populares debido a que reaccionan rápidamente con el agua, es decir que se hidrolizan fácilmente.

En una reacción de hidrólisis, un ion hidroxilo se ve unido al átomo metálico del precursor; como en la siguiente reacción:



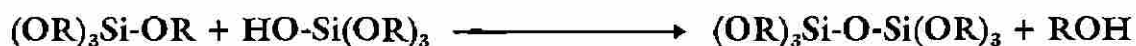
La letra "R" representa un protón u otro ligando, ·OR es grupo alcoxy, ROH es un alcohol; el guión (-) se utiliza para indicar un enlace químico. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa; es decir que todos los grupos OR son reemplazados por grupos OH :



Así mismo la reacción puede detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado  $\text{Si(OR)}_{4-N}(\text{OH})_N$ . Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación :



o:



Por definición, la condensación libera una pequeña molécula como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir moléculas que contienen silicio cada vez más grandes por medio del proceso de polimerización. Un polímero es una molécula de gran tamaño formada por miles de unidades llamadas monómeros y que son capaces de formar al menos dos enlaces.

Un polímero puede formar una estructura tridimensional; en este caso las estructura tienen una ramificación al azar. Si un monómero puede formar más de dos enlaces, no hay límite en el tamaño que la molécula puede alcanzar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de forma tal que se extienda por toda la solución se dice que dicha sustancia es un gel. El punto de gelación es el tiempo en el cual el último enlace de la molécula gigante es formado. Por lo tanto un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo embebiendo una fase líquida continua.

La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelación, el envejecimiento consiste en el proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel después del punto de gelación. El envejecimiento puede involucrar procesos adicionales de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros o transformaciones de fase dentro de las fases sólida o líquida.

Los materiales obtenidos por el método de sol-gel son útiles para la preparación de cerámicos densos, pero presentan otros puntos de interés como la alta porosidad y la alta área específica que poseen. Así mismo se ha encontrado que el gel seco contiene muchos sitios que ofrecen oportunidades para que sucedan nuevas reacciones.



La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), aunque estén secos, pero muchos cristalizan al ser calentados. Cuando un material amorfo es sometido a un proceso de sinterización, el transporte de masa se lleva a cabo por flujo viscoso; en materiales cristalinos la sinterización involucra difusión de las especies.

Debido a que el proceso de transporte por difusión es más lento que el transporte por flujo viscoso, la densificación de materiales amorfos obtenidos por el método de sol-gel es más fácil y generalmente, más rápida. El proceso de sinterización de estos materiales presenta una disminución en la temperatura o en el tiempo de reacción, comparado con métodos tradicionales.

### 1.3.2 Ventajas y aplicaciones del método de sol-gel<sup>(3)</sup>.

Como se mencionó anteriormente, algunas de las características de los materiales obtenidos por el método de sol-gel son: alta pureza, alta área específica, alta porosidad, tamaño de partícula pequeño, características microestructurales especiales; posibilidad de obtener nuevas composiciones no posibles por otros métodos, posibilidad de procesos con menor temperatura y/o tiempo de sinterización; etc. Entre las ventajas que ofrece el proceso en sí; están las siguientes: capacidad de fabricación de fibras, películas delgadas, recubrimientos, fabricación de compósitos, etc.

Entre las desventajas del proceso están el alto costo de las materias primas, el encogimiento que acompaña a los procesos de secado y sinterización, los tiempos de procesamiento y la formación de grietas en capas gruesas y monolitos.

Para que la técnica de sol-gel tenga una aplicación comercial exitosa, es necesario que signifique una mejoría notable sobre un proceso o producto, o la creación de un nuevo producto cuyo valor agregado compense las desventajas que presenta la técnica de sol-gel .

### 1.3.3 Alcóxidos de metales de transición<sup>(3)</sup>.

Los alcóxidos de metales de transición generalmente son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos los cuales estabilizan al metal en su máximo estado de oxidación y lo hacen muy susceptible al ataque nucleofílico. Los principales factores que distinguen a los alcóxidos de metales de transición de los alcóxidos de silicio son los siguientes: 1) La menor electronegatividad de los metales de transición produce que sean más electrofílicos y menos estables hacia las reacciones de hidrólisis y condensación. 2) La mayor reactividad de los alcóxidos de transición requiere que sean procesados con un estricto control de la humedad y de las condiciones de hidrólisis para poder obtener geles homogéneos.

### 1.3.4 Efecto del catalizador<sup>(3)</sup>.

El uso de un catalizador ácido o básico puede influir en las velocidades de hidrólisis y condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos tienden a protonar los grupos alcóxido cargados negativamente, incrementando la cinética de la reacción de hidrólisis. En cambio las condiciones alcalinas tienden a disminuir la velocidad de hidrólisis debido a fenómenos de adición nucleofílica de

OH<sup>-</sup>, además la cinética de la reacción de condensación se ve sistemáticamente incrementada. En resumen podemos concluir que condiciones ácidas favorecen el proceso de hidrólisis y condiciones básicas favorecen el proceso de condensación.

En el caso de alcóxidos de zirconio, se ha demostrado que a pH aproximados a 0, los precursores se hidrolizan espontáneamente formando acuoligandos; a pH altos la posterior hidrólisis de estos acuoligandos resulta en una condensación rápida con tendencia a generar precipitados gelatinosos o partículas dependiendo de la concentración de la solución.

### 1.3.5 Estructura de los productos de condensación<sup>(3)</sup>.

La estructura de los productos de condensación dependen de las velocidades relativas de los procesos de hidrólisis y condensación. La contribución de cada una de las reacciones depende de parámetros internos del precursor, como la naturaleza del átomo metálico y los grupos alquilo; y de parámetros externos como la relación agua/alcóxido, tipo de catalizador, concentración de los productos, tipo de solvente y temperatura; por lo que la alteración de las condiciones de síntesis puede llevar a la obtención de productos con distinta estructura.

### 1.3.6 Síntesis de multicomponentes<sup>(3)</sup>.

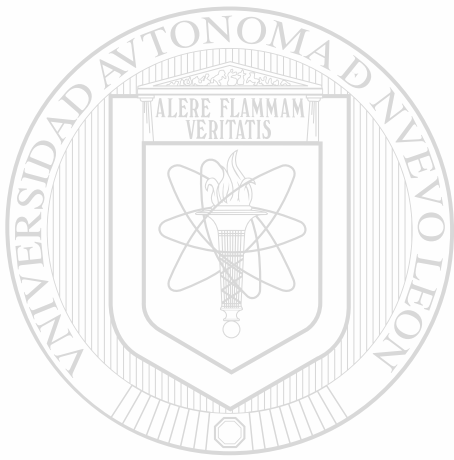
Cuando la composición deseada involucra el empleo de más de un alcóxido, existen dos metodologías generales para realizar la síntesis sol-gel: 1) la hidrólisis simultánea de alcóxidos mezclados y 2) la adición secuencial de alcóxidos a precursores parcialmente hidrolizados.

El primer método consiste en mezclar los distintos alcóxidos en las proporciones estequiométricas adecuadas, y someterlos simultáneamente al proceso de hidrólisis. En el segundo método, se realizan adiciones secuenciales de los distintos alcóxidos a precursores previamente hidrolizados. Los alcóxidos son adicionados en un orden inverso a sus respectivas reactividades, hidrolizando primeramente los alcóxidos menos reactivos, y son sometidos a procesos de hidrólisis parcial después de realizar cada adición. Debido a las grandes diferencias de reactividad entre los alcóxidos de metales de transición y los alcóxidos de silicio, este método es más recomendable para la síntesis de productos dentro de estos sistemas.

#### 1.4 . Objetivo del trabajo.

Estudiar el sistema de fases binario  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sintetizado por el método de sol-gel; con énfasis en:

- \* el estudio del proceso de cristalización.
- \* identificación de las fases presentes.
- \* determinación del rango de coexistencia de fases.
- \* determinación de su estabilidad térmica.
- \* determinación de su temperatura de cristalización.
- \* determinación de su temperatura de transformación.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ***2. EXPERIMENTAL***

## 2. Experimental.

### 2.1 Métodos de síntesis.

#### 2.1.1 Reactivos y materiales utilizados.

- \* Alcohol etílico,  $C_2H_4OH$ , ACS, 99.8 %, Productos Químicos Monterrey.
- \* Ácido nítrico,  $HNO_3$ , ACS, 70.2 %, Productos Químicos Monterrey.
- \* Agua desmineralizada,  $H_2O$ .
- \* Tetraetilortosilicato (TEOS),  $Si(OC_2H_5)_4$ , 98 %, Aldrich.
- \* Propóxido de Zirconio,  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ , 70 %, Aldrich.
- \* Hidróxido de Amonio,  $NH_4OH$ , ACS, (28.8 % de  $NH_3$ ), P.Q.M.
- \* Argón, grado cromatográfico, Ar, 99.998 %, Linde.
- \* Acetona, 99 %
- \* Crisoles de Platino, 99.999 %.
- \* Mortero de ágata.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 2.1.2 Síntesis sol-gel.

Se sintetizaron 14 muestras, utilizando la metodología sol-gel, con composición  $(x)\text{ZrO}_2$   $(1-x)\text{SiO}_2$ , donde  $x$  representa el porcentaje molar. Las composiciones sintetizadas se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composiciones estudiadas.

Composiciones $(x)\text{ZrO}_2$ $(1-x)\text{SiO}_2$ sintetizadas	
1.- $\text{SiO}_2$ (100)	7.- $\text{ZrO}_2$ (90) $\text{SiO}_2$ (10)
2.- $\text{ZrO}_2$ (20) $\text{SiO}_2$ (80)	8.- $\text{ZrO}_2$ (95) $\text{SiO}_2$ (05)
3.- $\text{ZrO}_2$ (40) $\text{SiO}_2$ (60)	9.- $\text{ZrO}_2$ (98) $\text{SiO}_2$ (02)
4.- $\text{ZrO}_2$ (50) $\text{SiO}_2$ (50)	10.- $\text{ZrO}_2$ (99) $\text{SiO}_2$ (01)
5.- $\text{ZrO}_2$ (60) $\text{SiO}_2$ (40)	11.- $\text{ZrO}_2$ (100)
6.- $\text{ZrO}_2$ (80) $\text{SiO}_2$ (20)	

Para preparar estas composiciones por la técnica sol-gel, se usaron tres metodologías distintas, una para sintetizar  $\text{SiO}_2$  puro, otra para la composición  $\text{ZrO}_2$  puro y una tercera para la síntesis de las mezclas.

### 2.1.3 Síntesis de SiO<sub>2</sub> puro.

El gel de óxido de silicio puro fue preparado por la metodología de sol-gel a partir de la hidrólisis ácida del TEOS, utilizando ácido nítrico como catalizador<sup>(3)</sup>.

Las relaciones molares de los reactivos utilizados se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Relaciones molares utilizadas para la síntesis de SiO<sub>2</sub>.

Relaciones molares usadas para la síntesis de SiO <sub>2</sub> puro.	
moles H <sub>2</sub> O / mol Si <sup>+4</sup>	4
moles HNO <sub>3</sub> / mol Si <sup>+4</sup>	7 x 10 <sup>-4</sup>
moles EtOH / mol Si <sup>+4</sup>	15.5

Se preparó una mezcla de TEOS y alcohol etílico de acuerdo a las relaciones mencionadas anteriormente, manteniéndola bajo condiciones de agitación moderada, y se elevó la temperatura hasta estabilizar el sistema a 70 °C. Después de una hora, se agregó agua desmineralizada a pH=2, en una cantidad equivalente a las relaciones molares de agua y ácido nítrico indicadas.

La mezcla se mantuvo en agitación moderada a 70 °C, por un período de tres horas. Posteriormente se agregó gota a gota una solución de hidróxido de amonio al 29 % hasta ocasionar la gelación completa. El gel obtenido fue de naturaleza rígida y opaca. Las etapas de la síntesis se muestra en la figura 2.1.



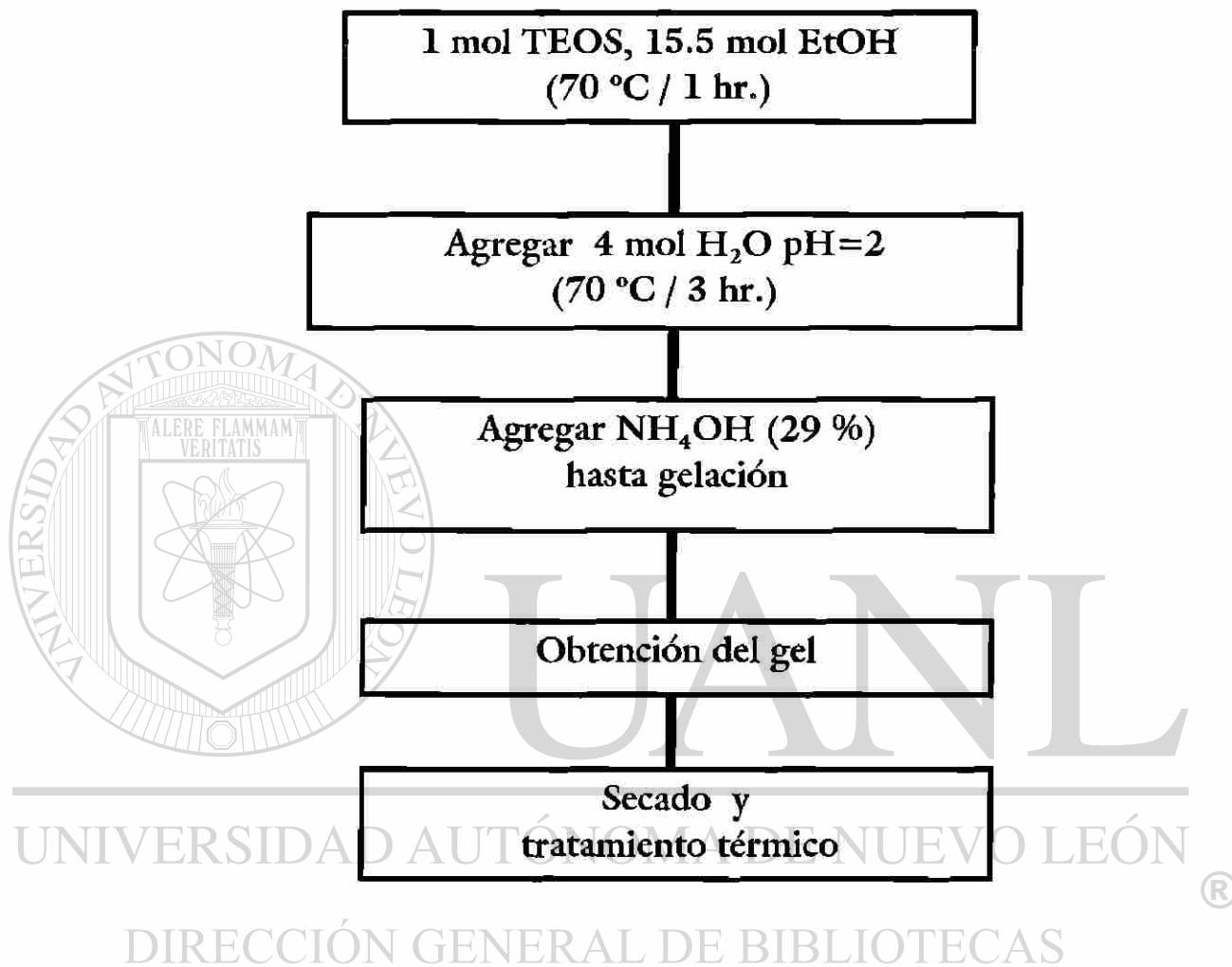


Figura 2.1 Metodología de la síntesis sol-gel del óxido de silicio puro.

La mezcla se mantuvo con agitación a una temperatura de 50 °C, por una hora. Posteriormente, se le agregó ácido nítrico diluido con la cantidad restante de alcohol etílico y se mantuvo a las mismas condiciones de temperatura y de agitación durante tres horas. La gelación se originó al agregar gota a gota la cantidad estequiométrica necesaria de agua desmineralizada.

El gel obtenido, de naturaleza rígida similar a un vidrio, fue sometido a un proceso de secado, molienda mecánica y posterior tratamiento térmico para realizar el análisis de fases cristalinas. La metodología de síntesis se muestra en la figura 2.2.

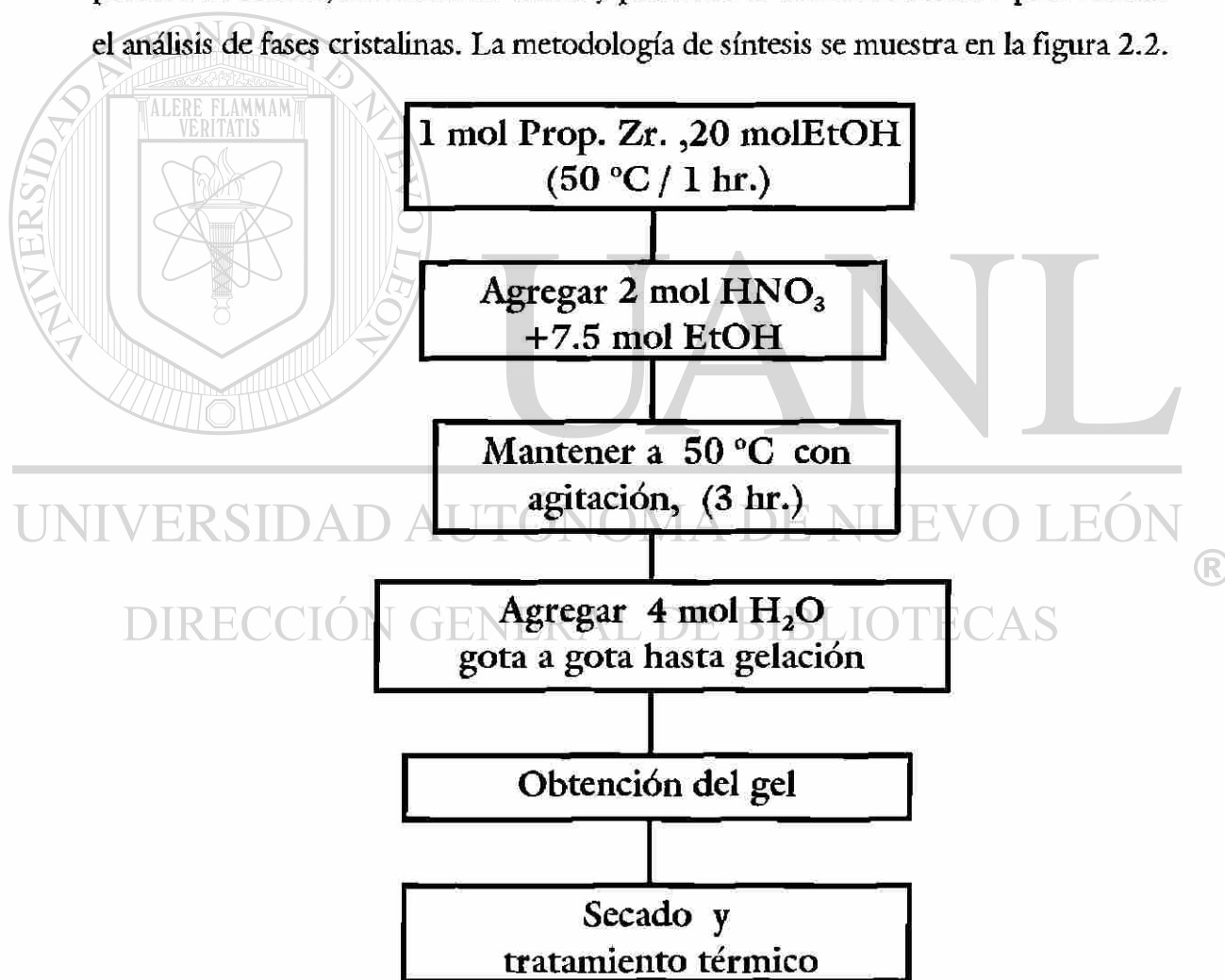


Figura 2.2 Metodología de síntesis sol-gel para el  $ZrO_2$  puro.

### 2.1.5 Síntesis de las mezclas con composición (x) $ZrO_2$ (1-x) $SiO_2$ .

Después de revisar la bibliografía referente al tema de este trabajo de tesis, puede establecerse que una de las originalidades de esta investigación consistió en desarrollar un proceso de síntesis sol-gel, rápido, sencillo y aplicable en la obtención de un amplio rango de composiciones; además de haber estudiado todo el intervalo de composición dentro del sistema  $SiO_2$ - $ZrO_2$ ; puesto que no se encontraron referencias de algún trabajo similar.

La metodología de síntesis se desarrolló basándose inicialmente en la mencionada por Dal Maschio y co.<sup>(19)</sup>, quienes sintetizaron fibras de composición  $ZrO_2$  (20)  $SiO_2$  (80) con un método que requería varias horas de síntesis. Otros autores, como Miranda y co.<sup>(20)</sup> y Nogami<sup>(18)</sup>, sintetizaron composiciones con un contenido de hasta un 50 % molar de óxido de zirconio en óxido de silicio, sin embargo, ambos aplicaron un proceso de gelación por evaporación a temperatura ambiente en donde la reacción requirió desde varios días hasta un mes para llevarse a cabo. En el caso de Nogami, los productos sintetizados fueron capas con espesores menores a 1 mm.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En este trabajo de tesis, se desarrollaron las condiciones de síntesis de forma que se pudiese obtener un gel rígido en un período de tiempo relativamente rápido, sin que se generaran precipitaciones o inmiscibilidades de alguno de los dos alcóxidos.

El método desarrollado, al cual llamamos “hidrólisis rápida”, permitió obtener geles rígidos en todo el intervalo de composiciones obtenidas, en un período de tiempo aproximado de 9 horas, y se basó en realizar una prehidrólisis del alcóxido de silicio y posteriormente, acelerar el proceso de gelación del alcóxido de zirconio disminuyendo las condiciones ácidas establecidas durante la hidrólisis.

Este método consta de tres etapas:

- a) Prehidrólisis de TEOS.
- b) Adición de propóxido de zirconio.
- c) Hidrólisis y gelación.

a) Prehidrólisis de TEOS.

En la síntesis de composiciones con un contenido mayor de 20% de óxido de silicio, el TEOS fue sometido a un proceso de prehidrólisis parcial agregándosele un 70% de la cantidad de agua necesaria para originar la hidrólisis. Posteriormente, durante el proceso de gelación de la mezcla, se agregó el resto de la cantidad de agua hasta alcanzar la hidrólisis total. Las composiciones que contienen un 20% o un porcentaje menor de óxido de silicio, fueron sometidas a un proceso de prehidrólisis antes de agregar el alcóxido de zirconio. Las relaciones molares utilizadas en esta etapa se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Relaciones molares utilizadas en la etapa de prehidrólisis de TEOS durante la síntesis de las composiciones.

Relaciones molares usadas en la prehidrólisis de TEOS.	
moles de $\text{Si}^{+4}$	(1-x)
Moles EtOH / mol $\text{Si}^{+4}$	15.5
Composiciones con un contenido mayor de 20 % de óxido de silicio (70 % de hidrólisis)	
Moles $\text{H}_2\text{O}$ / mol $\text{Si}^{+4}$	2.8
Moles $\text{HNO}_3$ / mol $\text{Si}^{+4}$	$5 \times 10^{-4}$
Composiciones con un contenido menor de 20 % de óxido de silicio (hidrólisis total)	
Moles $\text{H}_2\text{O}$ / mol $\text{Si}^{+4}$	4
Moles EtOH / mol $\text{Si}^{+4}$	$7 \times 10^{-4}$

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El procedimiento seguido en esta etapa fue el siguiente: se mezclaron en atmósfera de argón el TEOS y EtOH, se elevó la temperatura hasta 70 °C con agitación continua. Al alcanzar dicha temperatura se agregó agua desmineralizada con un pH=2, equivalente a las relaciones molares ya establecidas, dependiendo del porcentaje de óxido de silicio en la composición final. La mezcla se mantuvo bajo estas condiciones de agitación y temperatura por un período de 4 horas antes de agregar el propóxido de zirconio.

b) Adición de propóxido de zirconio.

Después de haberse llevado a cabo la prehidrólisis del TEOS se procedió a agregar al sistema una solución de alcohol etílico y ácido nítrico, mezclados en las relaciones mostradas en la tabla 2.5. Se esperó a que se estabilizara la temperatura entre 67 a 70 °C y se agregó gota a gota el propóxido de zirconio necesario. La cantidad de propóxido de zirconio agregada varió según la composición que se deseaba obtener. La solución se mantuvo bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura por un período de tiempo mínimo de tres horas antes de continuar con la etapa de hidrólisis y gelación.

Tabla 2.5. Relaciones molares utilizadas en la etapa de adición del propóxido de zirconio.

Relaciones molares usadas en la etapa de adición de propóxido de zirconio	
moles de $Zr^{+4}$	x mol
moles EtOH / mol $Zr^{+4}$	27.5
moles $HNO_3$ / mol $Zr^{+4}$	2

## c) Hidrólisis y gelación.

La hidrólisis total de los alcóxidos y posteriormente, la gelación de la mezcla, se llevaron a cabo agregando la cantidad estequiométrica necesaria de agua desmineralizada. Con el fin de reducir la acidez de la solución, debido a que bajo condiciones ácidas los procesos de condensación y gelación se llevan a cabo de manera muy lenta, se agregó hidróxido de amonio al agua desmineralizada hasta obtener una solución acuosa con  $\text{pH} = 11$ .

Esta solución se adicionó a la mezcla de reacción a una velocidad aproximada de una gota por minuto, para evitar la formación de precipitados en el sistema. Las relaciones molares utilizadas en esta etapa se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Relaciones molares utilizadas en la etapa de hidrólisis total y gelación.

Relaciones molares utilizadas en la etapa de hidrólisis total y gelación de las composiciones.	
Composiciones con un contenido mayor de 20 % de óxido de silicio (prehidrolizado al 70 %)	
Moles $\text{H}_2\text{O}$ / mol $\text{Zr}^{+4}$	5.2
Moles $\text{NH}_4\text{OH}$ / mol $\text{Zr}^{+4}$	$9 \times 10^{-5}$
Composiciones con un contenido menor de 20 % de óxido de silicio (prehidrolizado totalmente).	
Moles $\text{H}_2\text{O}$ / mol $\text{Zr}^{+4}$	4
Moles $\text{NH}_4\text{OH}$ / mol $\text{Zr}^{+4}$	$7.2 \times 10^{-5}$

El proceso se realizó bajo condiciones de agitación rápida, manteniéndose la mezcla de reacción a una temperatura aproximada de 70 °C. Al terminar de agregar la solución acuosa, se disminuyó la agitación y se mantuvo la temperatura constante hasta producir la gelación, la cual ocurrió en un transcurso aproximado de una hora, después de haber agregado toda la solución acuosa. La metodología de síntesis se muestra en la figura 2.3.

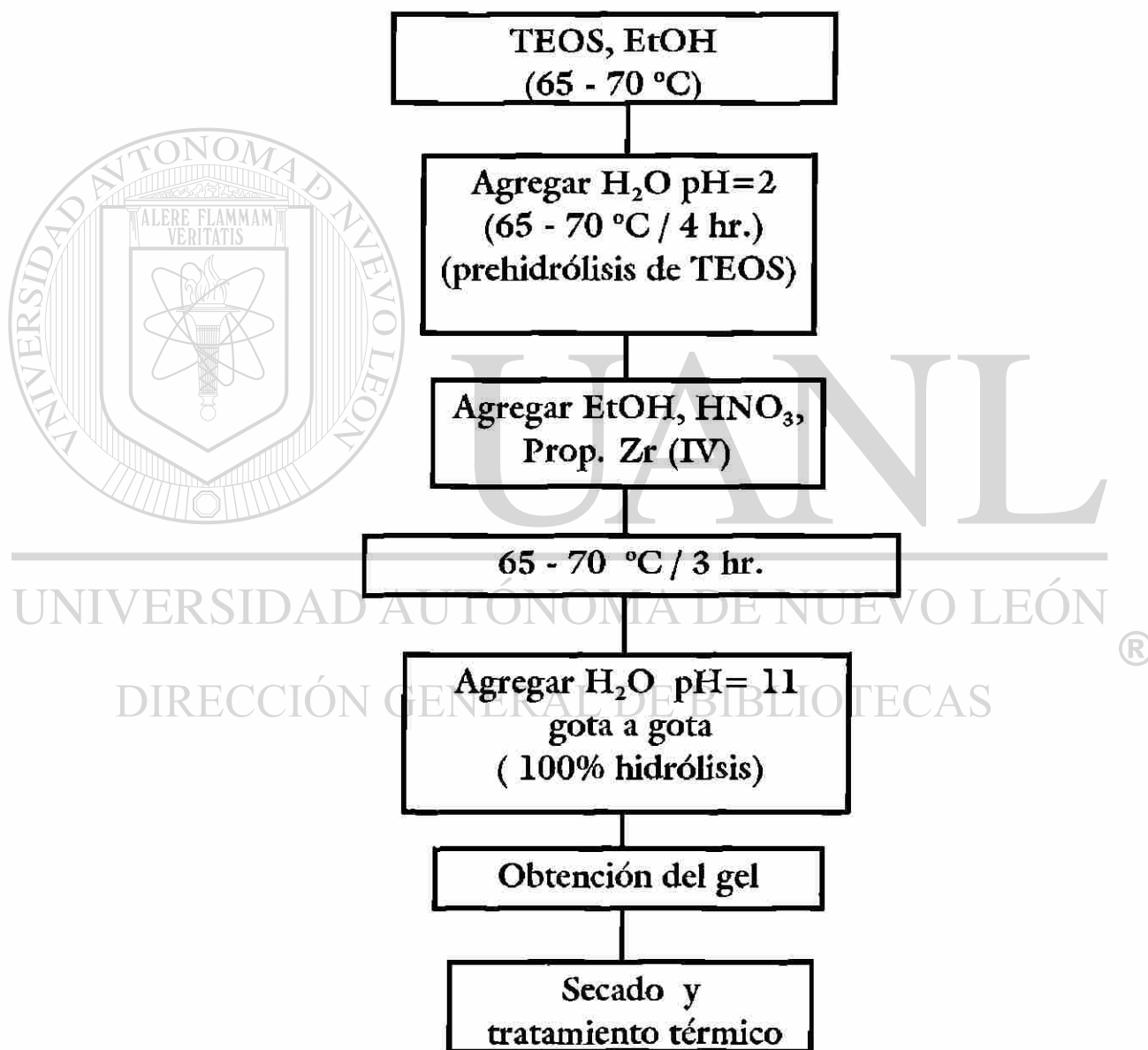


Figura 2.3. Metodología sol-gel utilizada en la síntesis de mezclas  $ZrO_2-SiO_2$ .



Después de ocurrida la gelación se dejó envejecer el gel recién obtenido, de naturaleza semirígida y opaca, a temperatura ambiente durante un período aproximado de 14 horas antes de iniciar el proceso de secado; sin embargo en algunos casos, el procedimiento de secado se inició inmediatamente después de haber obtenido el gel.

### **2.1.6 Molienda y tratamiento térmico de los polvos obtenidos.**

Los geles fueron presecados a temperaturas entre 80 y 100 °C hasta obtener un gel seco y rígido, con aspecto similar a un vidrio; el cual se sometió a una molienda mecánica en un mortero de ágata. Al material tratado de esta manera se le consideró como el producto de síntesis, a partir del cual se realizaron todos los análisis de caracterización.

Para realizar el estudio de la formación de las fases cristalinas con respecto a la temperatura, se molieron nuevamente los polvos en mortero de ágata, utilizando acetona para su homogeneización y se inició el tratamiento térmico colocando los polvos en crisoles de platino dentro de una estufa a 100 °C durante un tiempo de 12 a 14 horas. Una parte del material se utilizó para realizar los distintos tipos de análisis, y el resto se sometió de nuevo a un proceso de molienda y tratamiento térmico, incrementando la temperatura por intervalos de 100 °C, manteniendo el mismo tiempo de residencia dentro de la mufla (14 hrs.) hasta alcanzar la temperatura máxima de análisis (1400 °C). El tratamiento térmico se llevó a cabo en atmósfera de aire, utilizando muflas eléctricas (Lindberg SB).

## 2.2 Métodos experimentales de caracterización.

### 2.2.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA).

Los estudios de termoanálisis fueron realizados en un analizador térmico DTA/TGA simultáneo modelo SDT-2960 marca TA-Instruments.

Las distintas muestras, previamente molidas y secadas a una temperatura de 100 °C por un tiempo mínimo de 6 horas, se colocaron en crisoles de platino, pesando una cantidad aproximada de 20 mg de muestra. Como material de referencia para el análisis térmico diferencial se utilizó alúmina calcinada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), procurando que los pesos de la muestra y del material de referencia fueran similares.

El programa de calentamiento utilizado consistió de un equilibrio de temperatura a 50 °C, seguido de una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto hasta llegar a 1200 °C. Todos los análisis se llevaron a cabo en atmósfera de aire.

### 2.2.2 Difracción de rayos x, método de polvos.

Los patrones de difracción de rayos x, método de polvos, fueron obtenidos con un difractómetro D-5000 marca Siemens, utilizando radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  de longitud de onda  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . La geometría del sistema de detección se estableció de tal forma que el haz emitido pasara a través de una rejilla de divergencia de 2 mm antes de incidir en la muestra; y el haz difractado, pasara a través de una rejilla de recepción de 2 mm, posteriormente por un filtro de níquel y por último, por una rejilla de 0.2 mm antes de ser registrado por el detector.

Los análisis de rutina se llevaron a cabo colocando en un portamuestras de acero inoxidable, o de vidrio, cantidades similares de polvos previamente molidos y sometidos a los diferentes tratamientos térmicos. El campo difraccional fue de  $18^\circ$  a  $110^\circ 2\theta$ , empleando un tiempo de paso de 0.05 grados por segundo. Los análisis utilizados para realizar la refinación de la estructura se llevaron a cabo con el mismo intervalo de  $2\theta$  ( $20^\circ$  a  $110^\circ$ ), a menor velocidad de registro, con un tiempo de paso de 0.01 grados cada 5 segundos.

Para obtener una mejor presentación gráfica de los patrones de rayos x obtenidos, se utilizó el software DIFFRACT AT del difractómetro. Los difractogramas fueron sometidos a un proceso de suavizado de datos y de ajuste moderado del ruido de fondo presente, dependiendo de la cristalinidad de las fases observadas y procurando evitar realizar modificaciones que alteraran el patrón original. Para todo el procesamiento de datos se utilizó la longitud de onda  $\text{CuK}\alpha$  promedio. La presentación final de los difractogramas se realizó utilizando el programa Origin 2.8.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental EDXA.**

Se realizó la caracterización morfológica de las distintas composiciones obtenidas utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un equipo marca Leica, modelo LEO 5440 situado en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la U.A.N.L.

Las muestras se analizaron en forma de pastillas, para la elaboración de las mismas, los polvos previamente sometidos al tratamiento térmico de estudio, se pesaron en cantidades adecuadas y se mezclaron con un aglomerante con el fin de proporcionar a las pastillas una resistencia adecuada para facilitar su manejo.

El aglomerante utilizado fue etilen-propilen-dien-terpolímero (EPDT) disuelto en ciclohexano, y se agregó en una proporción de 2 % en peso. La mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata y posteriormente se secó a una temperatura de 100 °C. Las pastillas se elaboraron en una prensa hidráulica, bajo las mismas condiciones de presión y tiempo de prensado (3 ton./2min). Para asegurar una buena conducción con la platina del equipo las pastillas fueron prensadas sobre un fondo de papel aluminio.

Debido a la naturaleza no conductora de las muestras analizadas, para poder realizar el análisis morfológico (SEM) y el análisis elemental (EDXA), las pastillas fueron recubiertas con grafito (C) o con oro (Au) elemental mediante el uso de una cámara de vacío. Para realizar los análisis SEM y EDXA, las pastillas fueron colocadas en platinas cubiertas en su base con cinta conductora de grafito.

Durante el análisis SEM, se obtuvieron tomas a bajos aumentos para vislumbrar un panorama general en la distribución del tamaño de partícula, teniendo cuidado de obtener tomas representativas de la muestra. Posteriormente se elevó la resolución del equipo para realizar la caracterización morfológica; sin embargo la calidad del recubrimiento no permitió llegar a un nivel de aumentos tal que permitiera distinguir las partículas que constituyen a los granos de la muestra, lográndose observar solamente los fragmentos del gel originados durante la molienda mecánica del mismo.

Con el fin de comprobar que las muestras tuvieran una composición homogénea, se realizó un análisis elemental EDXA de las mismas, procurando realizarlos primeramente en una zona representativa del material y posteriormente en distintos puntos, situados en granos aparentemente diferentes morfológicamente, con el fin de comparar los espectros obtenidos entre sí y observar las posibles diferencias entre los mismos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### **2.2.4 Medición de área específica BET multipunto.**

Las mediciones de área superficial BET fueron realizadas en un analizador automático de área superficial Gemini III 2375 Micromeritics Instruments, utilizando gas nitrógeno como adsorbato y nitrógeno líquido como medio para mantener las condiciones isotérmicas.

El procedimiento general de análisis consiste en colocar la muestra previamente seca y degasificada en un tubo de vidrio cerrado, el cual se coloca en el puerto de análisis. El aparato incluye un tubo de balance para poder comparar la diferencia de presiones del gas, ambos tubos se sumergen en un baño de nitrógeno líquido para asegurar las condiciones isotérmicas. Al iniciar el análisis se realiza vacío en ambos tubos y posteriormente se hace pasar un flujo de nitrógeno gaseoso a cada uno de ellos. Asimismo, la cámara de análisis donde se encuentran los tubos, es sometida a condiciones de vacío.

Debido al fenómeno de adsorción del gas nitrógeno sobre la muestra, se origina una diferencia de presiones entre el tubo de balance y el tubo de la muestra. Esta diferencia de presiones es transducida de forma automática a datos de área superficial utilizando la ecuación BET. En cada análisis se realizó la medición del área superficial BET multipunto, es decir que el resultado obtenido corresponde a un promedio del área específica evaluada a distintos valores de presión de gas, en nuestro caso se tomaron cinco puntos para evaluar este valor. Este resultado lo proporciona automáticamente el equipo.

#### **a) Preparación y degasificación de las muestras.**

Las mediciones de área superficial se realizaron en muestras sometidas a tratamientos térmicos similares, para evitar diferencias, en los valores obtenidos, por efecto de la temperatura. Las muestras, después de ser secadas y sometidas a un pretratamiento térmico a temperaturas menores de 500 °C, se trataron finalmente a 600 °C por un tiempo de 14 horas.

Se pesaron cantidades entre 0.5 y 0.6 gramos de cada muestra, utilizando una balanza analítica, y se colocaron en tubos de análisis, previamente pesados, limpios y secos. Posteriormente se sometieron a un proceso de degasificación, haciendo pasar un flujo de nitrógeno gaseoso durante 12 horas. Durante este proceso la temperatura de los tubos se mantuvo a 200 °C para asegurar la eliminación total de la humedad. En todo el proceso los tubos se manejaron con guantes de látex para evitar su contaminación.

#### **b) Medición de área superficial BET multipunto.**

Antes de realizar los análisis, se corroboró que las condiciones de presión de los tanques de gas fueran las adecuadas y que el sistema operara correctamente. Posteriormente se agregó nitrógeno líquido en un nivel adecuado al sistema criogénico, permitiendo que la temperatura y el nivel del nitrógeno líquido se estabilizaran durante un período de 20 a 30 minutos.

Cuando se ha estabilizado el sistema criogénico, se realiza la medición de la presión de saturación del sistema, utilizando un tubo vacío del mismo tamaño que el tubo de balance en el puerto de análisis. Esta medición se efectúa con el fin de obtener un análisis más preciso. Habiéndose medido la presión de saturación del sistema, se procede a iniciar el análisis de las muestras.

Los tubos con muestra se conectan al puerto de análisis, procurando evitar la entrada de aire a los mismos, y se procede a realizar el análisis de forma automática. Inicialmente se realiza vacío en la cámara de análisis, los tubos de balance y de análisis se sumergen en el sistema criogénico y son sometidos a condiciones de vacío. Posteriormente, se introduce el flujo de nitrógeno en los mismos y se registran las diferencias, en el equilibrio, de las presiones entre los dos tubos, variando el flujo de nitrógeno automáticamente hasta obtener cinco mediciones. Los resultados se transforman automáticamente a valores de área superficial BET multipunto.



UANL

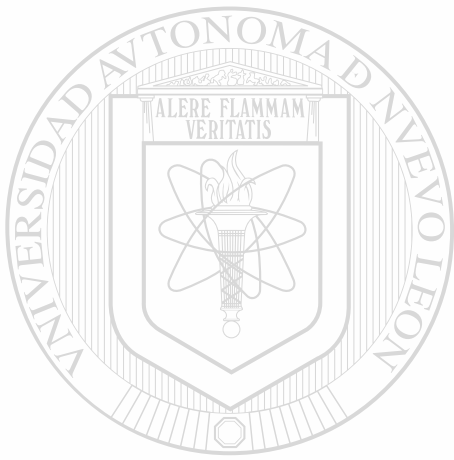
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ***3. RESULTADOS***

### 3. Resultados.

#### 3.1 Análisis realizados.

Se analizaron once composiciones dentro del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , utilizando la metodología sol-gel detallada en la sección 2.1. Las muestras obtenidas fueron sometidas a estudios de difracción de rayos x en polvos y análisis termodiferencial/termogravimétrico simultáneos para analizar cualitativamente las fases presentes, esto es; su temperatura de formación, de cristalización y su estabilidad térmica. El análisis de la morfología y composición elemental se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y EDXA, respectivamente. El área específica se determinó mediante análisis BET. En este capítulo se presentan los resultados de dichos análisis y finalmente una discusión general acerca de la formación de las fases cristalinas y amorfas.

#### 3.2 Difracción de rayos x, método de polvos.

El intervalo de composiciones estudiadas fue del 0 al 100 % molar de óxido de zirconio en óxido de silicio, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico desde 100 °C hasta 1400 °C, incrementando la temperatura en intervalos de 100 °C y manteniendo las muestras por un tiempo de 14 horas en cada temperatura. Hay que tomar en cuenta que a temperaturas inferiores de 600 °C, se encuentran presentes restos volátiles de materia orgánica que pueden interferir en el proceso de cristalización y en la intensidad de las reflexiones de los patrones de rayos x obtenidos.

Para realizar el análisis de fases consideraremos varias zonas delimitadas por las siguientes composiciones:

3.2.1 SiO<sub>2</sub> puro.

3.2.2 Región rica en SiO<sub>2</sub>, hasta el 50 % molar de óxido de zirconio.

3.2.3 Silicato de zirconio, ZrSiO<sub>4</sub>.

3.2.4 Región rica en ZrO<sub>2</sub>, hasta el 99 % molar de ZrO<sub>2</sub>.

3.2.5 ZrO<sub>2</sub> puro.

### 3.2.1 SiO<sub>2</sub> puro.

El óxido de silicio puro se mantuvo en estado amorfo desde la temperatura de secado, desde 100 °C hasta 1000 °C, durante seis días; ya que solamente se observa un pico muy ancho y cuya relación en la intensidad con el ruido de fondo es muy baja (fig. 3.1).

A 1100 °C se percibe un solo máximo de reflexión, perteneciente al plano (101) de la fase SiO<sub>2</sub> cristobalita<sup>(23)</sup>, situado a 21.98° 2θ, con una intensidad media en el difractograma. Estos resultados coinciden con el DTA donde la temperatura de cristalización de la cristobalita se presenta a 1030 °C. Con el incremento de la temperatura se favorece el proceso de cristalización de la cristobalita, observándose la presencia de mayor cantidad de planos de reflexión y un aumento en la intensidad de los mismos. A temperaturas superiores de 1200 °C se detectan claramente las reflexiones situadas a 21.98°, 28.4°, 31.5°, y 36° 2θ; correspondientes a los planos (101), (111), (102) y (112), respectivamente. El intervalo de estabilidad de la fase cristobalita es desde 1100 °C hasta 1450 °C (temperatura máxima de estudio) durante 42 horas.

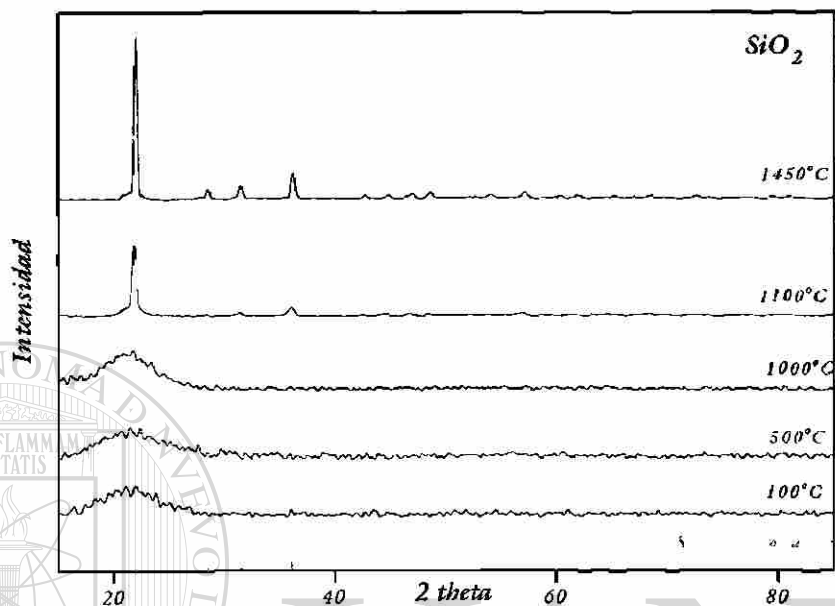


Fig. 3.1. Análisis de fases de la composición  $\text{SiO}_2$  puro.

### 3.2.2 Región rica en $\text{SiO}_2$ , hasta el 50 % molar de óxido de zirconio.

Dentro de este rango se prepararon dos composiciones:

a)  $\text{ZrO}_2(20) \text{SiO}_2(80)$

b)  $\text{ZrO}_2(40) \text{SiO}_2(60)$

Del análisis de los difractogramas de rayos x registrados se encontró que a partir de las temperaturas de secado del gel (de 70 a 100 °C) hasta 800 °C, intervalo donde se mantuvieron durante 4 días, ambas composiciones se encuentran en estado amorfo, ya que no se aprecia ningún máximo de reflexión (figs. 3.2.2a y 3.2.3a).

A 900 °C, en ambas composiciones inicia el proceso de cristalización de una fase similar a la fase  $\text{ZrO}_2$  tetragonal, reportada según el patrón de difracción del archivo de datos JCPDS No 17-923<sup>(24)</sup>, mientras que el  $\text{SiO}_2$  se mantiene amorfo.

Esta fase, sintetizada por el método sol-gel, presenta prácticamente el mismo número de reflexiones que la fase de la literatura; sin embargo, se observa un ligero desplazamiento en las distancias interplanares situadas a valores de  $2\theta$  mayores de  $50^\circ$  con respecto al patrón teórico. En esta sección se denominará al patrón de polvos obtenido experimentalmente, como fase tetragonal de óxido de zirconio.

A esta temperatura de  $900^\circ\text{C}$  se observa el máximo de reflexión de la fase tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  situado a  $30^\circ 2\theta$ , con una intensidad baja y una anchura de pico considerable, indicando una pobre cristalinidad. A valores mayores de  $2\theta$  se aprecian reflexiones de muy baja intensidad situadas aproximadamente en  $35^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $59.6^\circ$ ; aunque estas son bandas muy anchas que indican la presencia de reflexiones dobles. La composición con 40 % de  $\text{ZrO}_2$  presenta reflexiones un poco más intensas y mejor definidas que la de 20 %, lo cual indica que el proceso de cristalización de la fase se favorece a mayor cantidad de óxido de zirconio; ya que el tratamiento a esta temperatura fue de 14 horas para ambos casos.

Las temperaturas del proceso de cristalización coinciden con las obtenidas por análisis térmico diferencial (sección 3.4), en donde, para la composición de 20 % de óxido de zirconio, se observó un pico exotérmico asociado a la cristalización de la fase tetragonal, a  $929^\circ\text{C}$ ; y para la composición de 40 % molar, situado a  $901^\circ\text{C}$ .

El incremento de la temperatura favorece la cristalinidad de la fase tetragonal, aumentando la intensidad y la cantidad de los planos de reflexión observados, sobretodo a valores de  $2\theta$  mayores de  $60^\circ$ ; ya que los picos, originalmente anchos, tienden a separarse en sus reflexiones respectivas.

Para ambas composiciones la fase de óxido de zirconio tetragonal es estable en el intervalo de temperatura de 900°C a 1200 °C, cuyo proceso transcurrió durante 42 horas. El óxido de silicio permanece amorfo ya que no se detecta ninguna señal que pueda relacionarse con la cristalización de la sílice.

A temperaturas cercanas de 1300 °C se observa la reacción entre el óxido de zirconio y el óxido de silicio formando silicato de zirconio  $ZrSiO_4$ <sup>(25)</sup> (figs. 3.2.2b y 3.2.3b), apreciándose claramente la mayoría de las reflexiones de mayor intensidad, situadas a las distancias interplanares de 27°, 35.7° y 53.52° ( $2\theta$ ) correspondientes a los planos (200), (112) y (312). Además, se identificó la presencia de  $SiO_2$  cristobalita, mediante la reflexión correspondiente al plano (101) situado en  $2\theta=21.98^\circ$ ; y trazas de óxido de zirconio tetragonal, cuyo plano mas intenso a  $30.2^\circ$   $2\theta$  desaparece con el aumento de la temperatura y del tiempo de reacción, indicando el avance en la formación del zircón ( $ZrSiO_4$ ). Por otro lado, la composición de 40 % de  $ZrO_2$  tratada a 1300 °C también muestra trazas de óxido de zirconio monoclinico, o baddeleyita<sup>(26)</sup>; cuyas reflexiones se encuentran en  $28.2^\circ$  y  $31.5^\circ$   $2\theta$  correspondientes a los planos (-111) y (111) (fig. 3.5).

Al mantener ambas composiciones a la temperatura de 1400 °C, durante 14 horas, se observa claramente los máximos de reflexión correspondientes a la fase silicato de zirconio y sus intensidades relativas aumentan considerablemente. Los picos correspondiente a la fase cristobalita no presentan ningún cambio significativo en su intensidad; mientras que las reflexiones de las fases tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio desaparecen casi por completo, indicando que la reacción de formación de zircón casi ha alcanzado el estado de equilibrio. Por consiguiente, la fases estables desde 1200 °C hasta 1400 °C son la cristobalita y el zircón, intervalo en el que se mantuvieron 28 horas.

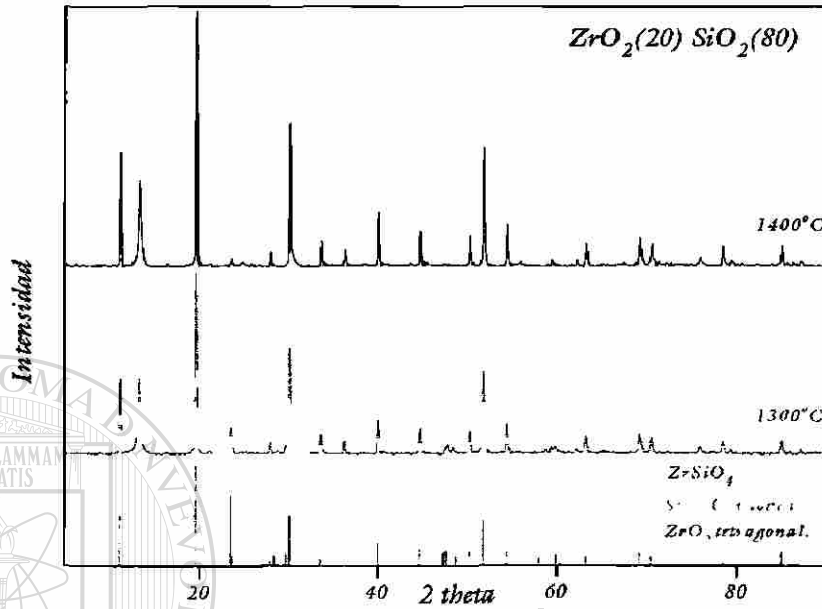


Fig. 3.2.2b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$

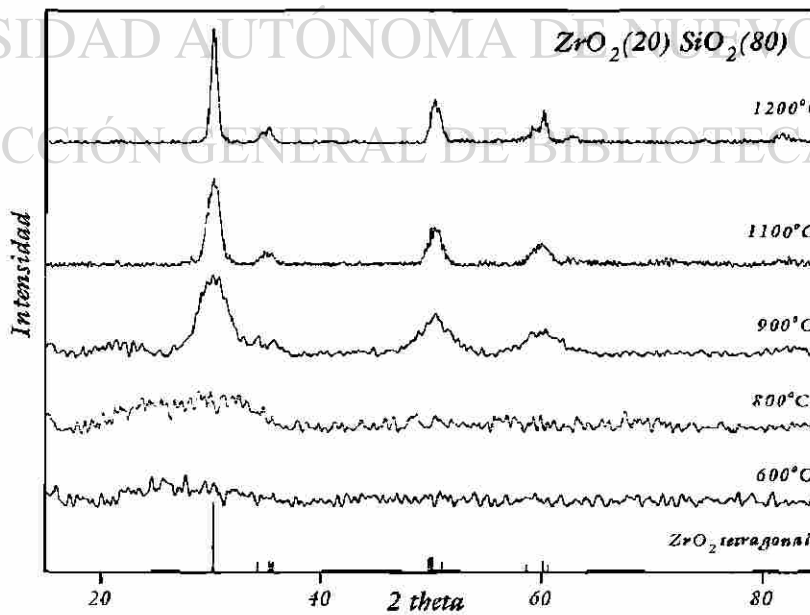


Fig. 3.2.2a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$

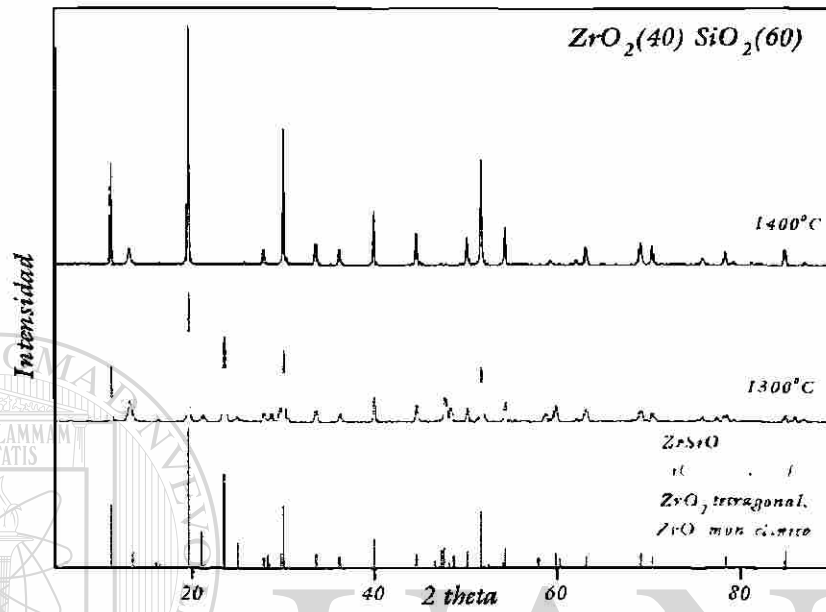


Fig. 3.2.3b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(40) SiO_2(60)$

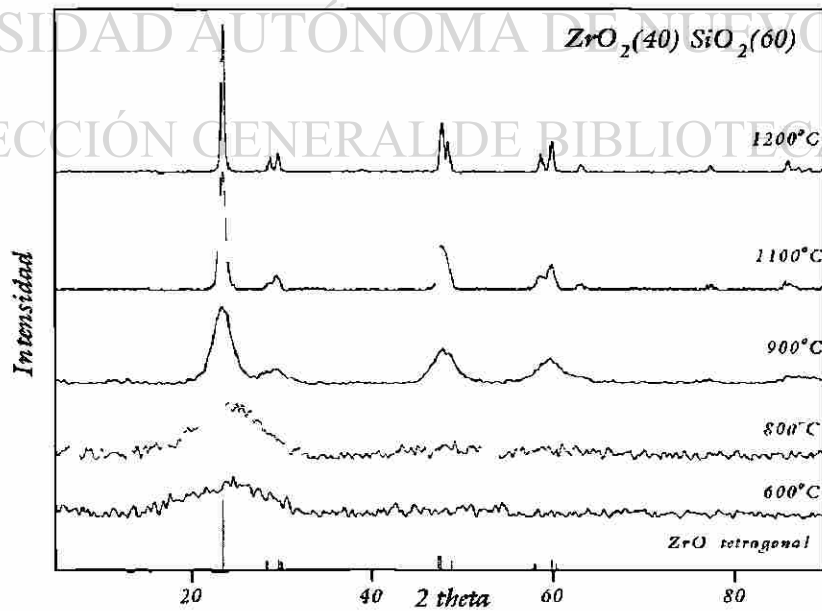


Fig. 3.2.3a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(40) SiO_2(60)$



### 3.2.3 Silicato de zirconio, $ZrSiO_4$ .

Esta composición corresponde a la estequiometría del silicato de zirconio,  $ZrSiO_4$ , por lo cual la estudiaremos individualmente. A partir de la temperatura de 100 °C hasta 800 °C, cuyo proceso térmico se realizó durante 5 días, el material es amorfo (fig. 3.2.4a). A temperaturas mayores (900 °C) se detecta que ya inició la cristalización de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  observándose la reflexión de mayor intensidad situada en  $2\theta=30^\circ$ , con una anchura considerable y poca intensidad. Este resultado coincide con el DTA, que muestra un pico exotérmico a 883 °C, asociado a la cristalización del óxido de zirconio tetragonal.

Al elevar la temperatura se favorece la cristalinidad de la fase, aumentando el número de reflexiones y la intensidad de las mismas. El sílice se mantiene en estado amorfo. El intervalo de formación de la fase tetragonal de  $ZrO_2$ , es desde 900 °C hasta 1100 °C, siendo mucho mas extenso para el óxido del silicio amorfo (desde 100 °C hasta 1100 °C). A 1200 °C inicia la reacción de formación del zircón, cuyas reflexiones se encuentran en  $20^\circ$ ,  $27^\circ$  y  $35.7^\circ 2\theta$ , que corresponden a los planos (101), (200) y (112) respectivamente (fig. 3.2.4b). Además, se observa la presencia de la fase monoclinica del  $ZrO_2$ , (reflexiones a  $28.2^\circ$  y  $31.5^\circ 2\theta$ ), evidenciando que se esta llevando a cabo el proceso de transformación polimórfica de la fase tetragonal a la fase monoclinica. Comparando las intensidades entre estas fases, se nota que el  $ZrO_2$  tetragonal se encuentra en mayor proporción que su polimorfo monoclinico y que el zircón. Al incrementar la temperatura transcurre la reacción de formación del  $ZrSiO_4$ , aumentando la intensidad de sus reflexiones, mientras que las correspondientes a los polimorfos de  $ZrO_2$  disminuyen considerablemente hasta observar solo trazas a 1400 °C; por consiguiente se puede considerar que la reacción de formación del silicato de zirconio ha alcanzado el equilibrio. La duración de este tratamiento térmico (de 1200 a 1400 °C) fue de 42 horas.

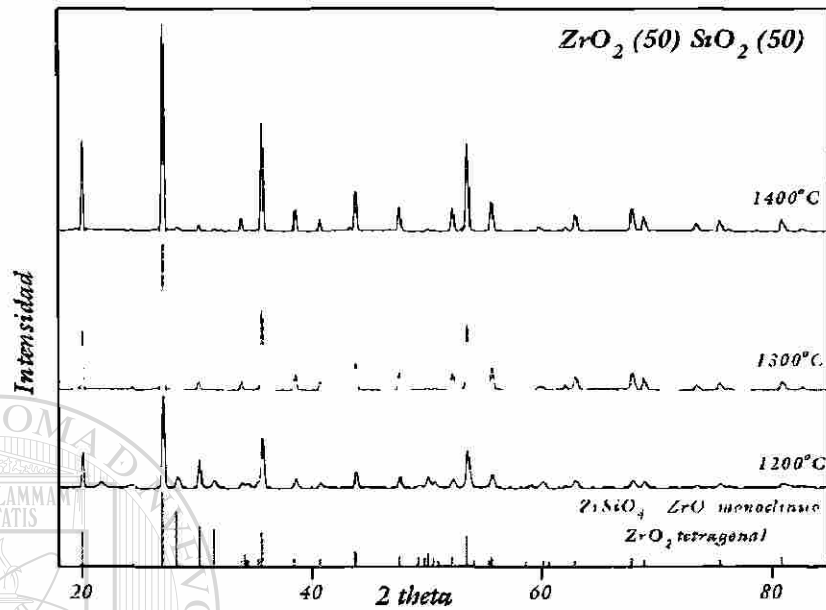


Fig. 3.2.4b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$

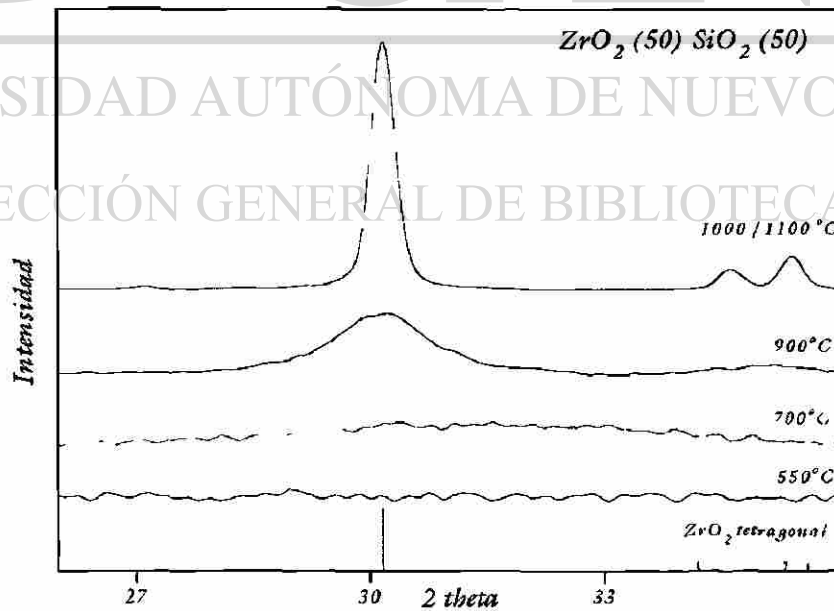


Fig. 3.2.4a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$

### 3.2.4 Región rica en $ZrO_2$ .

#### a) Composiciones entre 50 y 94 % molar de $ZrO_2$ .

Dentro de este rango se estudiaron las siguientes composiciones :

$ZrO_2(60)$   $SiO_2(40)$

$ZrO_2(95)$   $SiO_2(05)$ .

$ZrO_2(80)$   $SiO_2(20)$

$ZrO_2(98)$   $SiO_2(02)$ .

$ZrO_2(90)$   $SiO_2(10)$

$ZrO_2(99)$   $SiO_2(01)$ .

Las fases presentes en los diferentes intervalos de temperaturas fueron prácticamente las mismas que las observadas en las composiciones anteriores, solamente se diferencian en las temperaturas de cristalización.

En este intervalo de composiciones, a medida que aumenta la concentración de  $ZrO_2$  disminuye la temperatura de formación de la fase tetragonal del óxido de zirconio; proceso que se presenta a 800 °C, 700 °C y 600 °C para las composiciones de 60, 80 y 90 % de óxido de zirconio, respectivamente (figs. 3.2.5a, 3.2.6a, 3.2.7a).

A partir de los datos obtenidos por análisis térmico diferencial (sección 3.3), se observó que para la composición de 60 % molar de óxido de zirconio la temperatura de cristalización, asociada a un pico exotérmico, fue de 854 °C y para la composición de 80 % molar fue de 755 °C.

Con el incremento de temperatura se favorece la cristalización del  $ZrO_2$  tetragonal, aumentando la cantidad de reflexiones, sobretodo a valores de  $2\theta$  mayores de  $60^\circ$ ; asimismo los valores de intensidad relativa de las mismas aumenta considerablemente y las bandas anchas tienden a separarse en sus picos correspondientes. Por consiguiente, para estas composiciones (60, 80, y 90 % molar de  $ZrO_2$ ), la única fase cristalina presente hasta  $1000^\circ C$  es el  $ZrO_2$  tetragonal.

Para las composiciones de 60 y 80 % molar, el intervalo de estabilidad de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  se mantiene hasta  $1100^\circ C$ . Sin embargo, para la composición de 90 %, al incrementar la temperatura arriba de  $1000^\circ C$ , inicia la transformación polimórfica de la fase tetragonal a la fase monoclinica del  $ZrO_2$ , llevándose a cabo totalmente a  $1100^\circ C$ . El óxido de silicio se mantiene amorfo durante el proceso de transformación polimórfica, de forma tal que se establece una zona de coexistencia de ambas fases ( $ZrO_2$  monoclinico +  $SiO_2$  amorfo), la cual se extiende desde la composición de 90 % de  $ZrO_2$  hasta la de óxido de zirconio puro, en el intervalo de  $1000^\circ C$  a  $1200^\circ C$ .

A temperaturas mayores de  $1200^\circ C$ , para las tres composiciones, inicia la cristalización del silicato de zirconio y a 60 y 80 % de  $ZrO_2$  se forma simultáneamente la fase monoclinica del óxido de zirconio. Con el aumento de temperatura transcurren los procesos de transformación y cristalización, lo que indica que la fase monoclinica del  $ZrO_2$  reacciona con el silicio amorfo para formar zircón (figs. 3.2.5b, 3.2.6b, 3.2.7b).

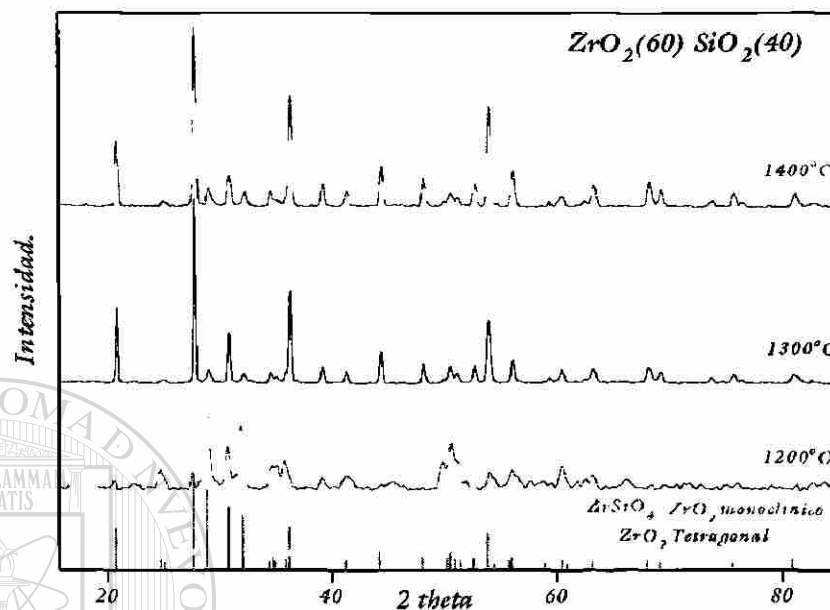


Fig. 3.2.5b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(60) SiO_2(40)$

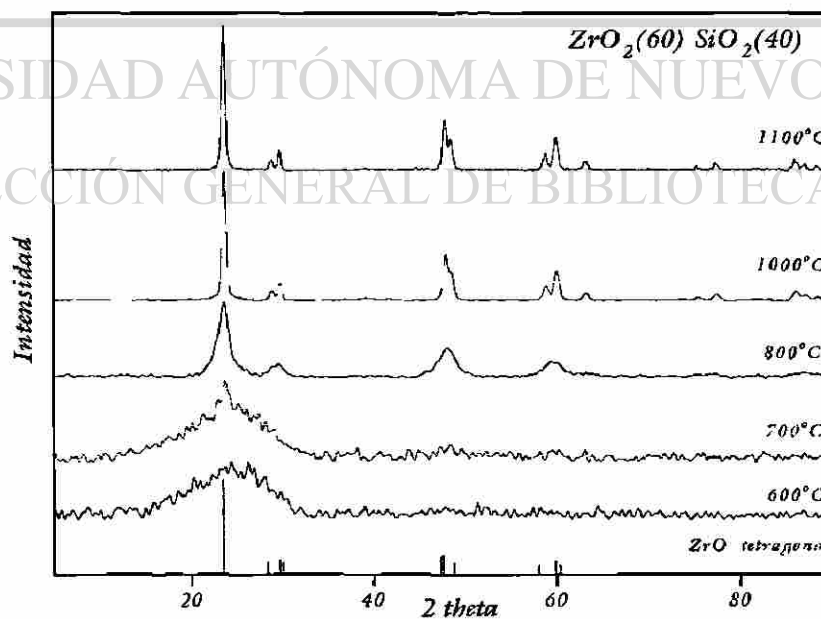


Fig. 3.2.5a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(60) SiO_2(40)$

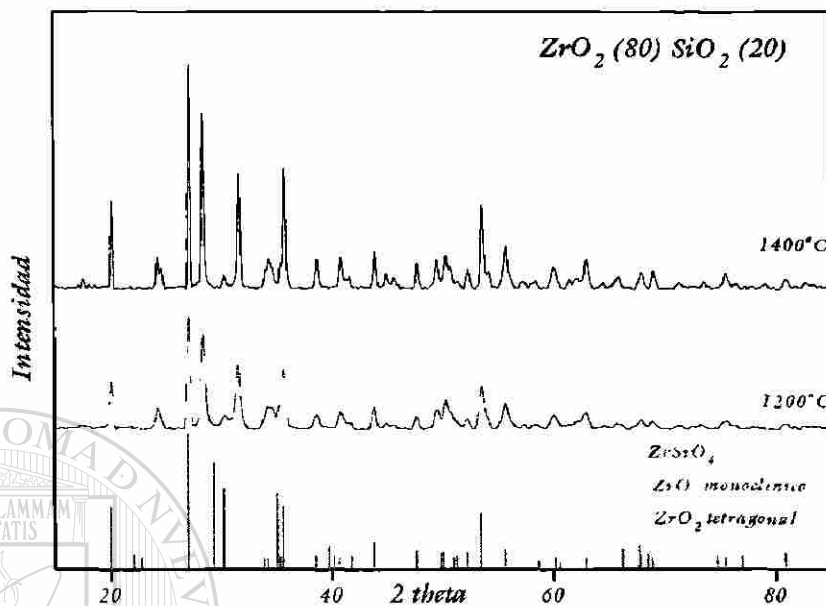


Fig. 3.2.6b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(80) SiO_2(20)$

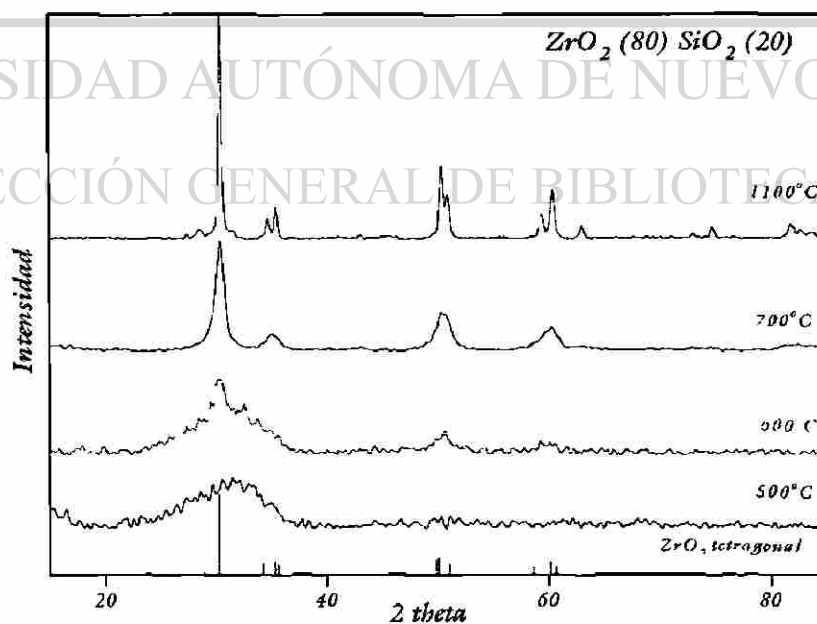


Fig. 3.2.6a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(80) SiO_2(20)$

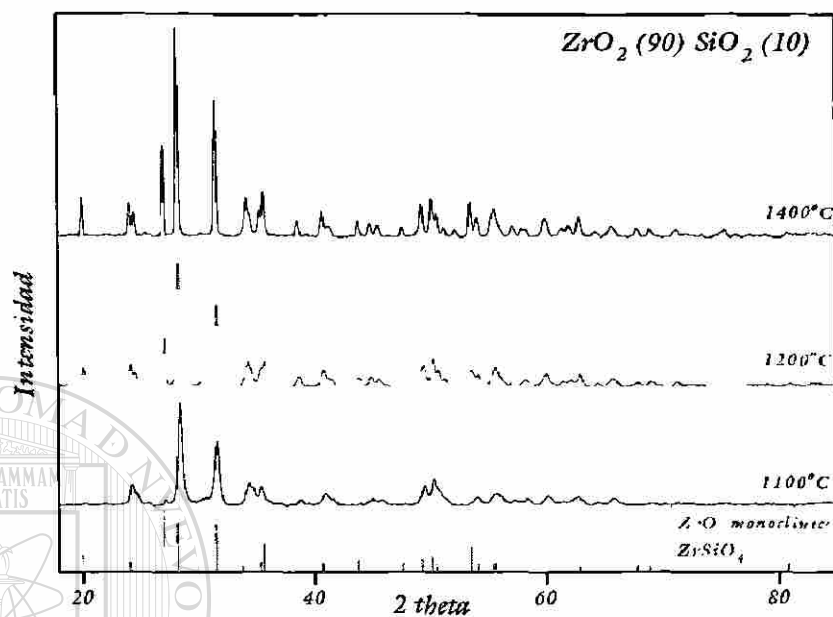


Fig. 3.2.7b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(90)SiO_2(10)$

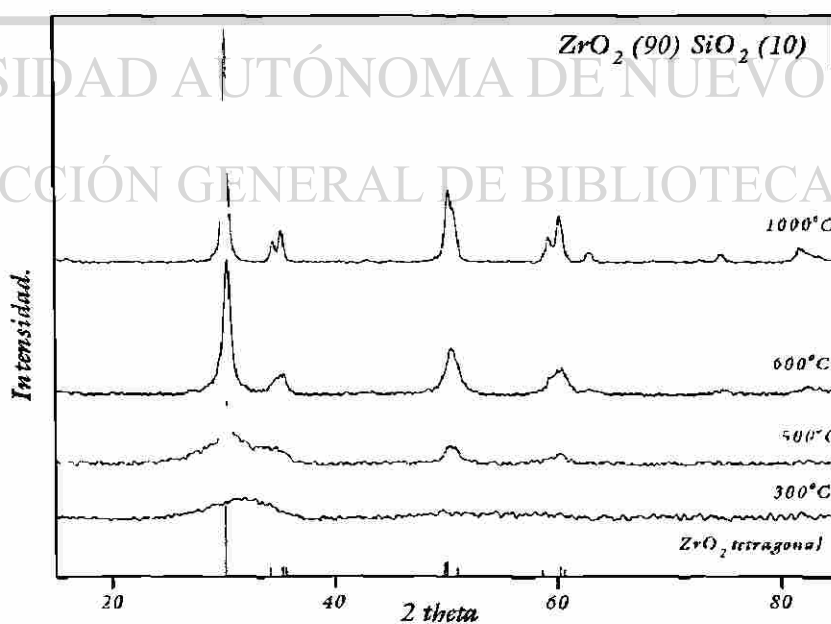


Fig. 3.2.7a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(90)SiO_2(10)$

En las composiciones de 95, 98 y 99 % de  $ZrO_2$ , la principal diferencia con respecto a las composiciones anteriores es la drástica disminución de la zona de coexistencia de las fases amorfas de  $ZrO_2$  y  $SiO_2$ , ya que desde temperaturas muy bajas, 300 °C, se observa la formación de la fase tetragonal del  $ZrO_2$ .

Para las tres composiciones, a partir de 300 °C, se aprecia la reflexión máxima de la fase tetragonal del  $ZrO_2$ , cuya cristalización se ve favorecida al incrementar la temperatura. Para la composición de 95 % de  $ZrO_2$  se observa la fase tetragonal desde 300 °C hasta 1000 °C y para el 98 % y 99 % fue hasta 900 °C y 800 °C, respectivamente. El óxido de silicio se mantiene amorfo dentro de estos intervalos de temperatura (figs. 3.2.8a, 3.2.9a, 3.2.10a).

A partir de estas temperaturas inicia la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica del  $ZrO_2$ , presentándose la coexistencia de ambos polimorfos durante un corto intervalo de temperaturas, de 800 a 1000 °C, intervalo en el cual se mantuvieron las muestras durante 42 horas. A 1100 °C, la fase tetragonal del  $ZrO_2$  se ha transformado totalmente a la fase monoclinica, mientras que el óxido de silicio continua amorfo (figs. 3.2.8b y 3.2.10b).

La reacción entre el óxido de silicio amorfo y el óxido de zirconio monoclinico para formar zircón, inició a temperaturas cercanas a 1200 °C; observándose que las intensidades de las reflexiones del silicato de zirconio son mucho menores que las correspondientes a la fase monoclinica. El incremento de la temperatura favorece el proceso de cristalización de ambas fases ( $ZrO_2$  monoclinico y  $ZrSiO_4$ ), cuya área de coexistencia es desde 1200 °C hasta 1400 °C, estudio que transcurrió durante 42 horas.



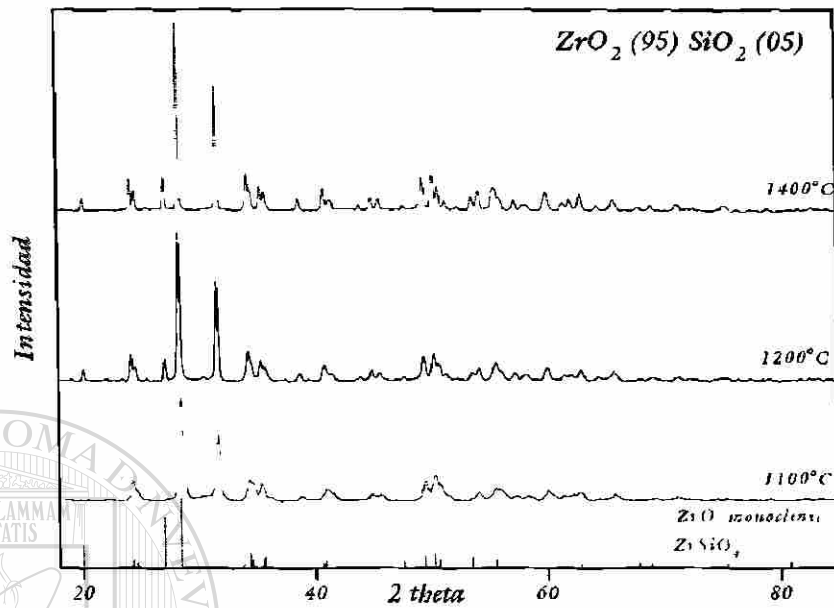


Fig. 3.2.8b Análisis de las fases temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(95) SiO_2(05)$

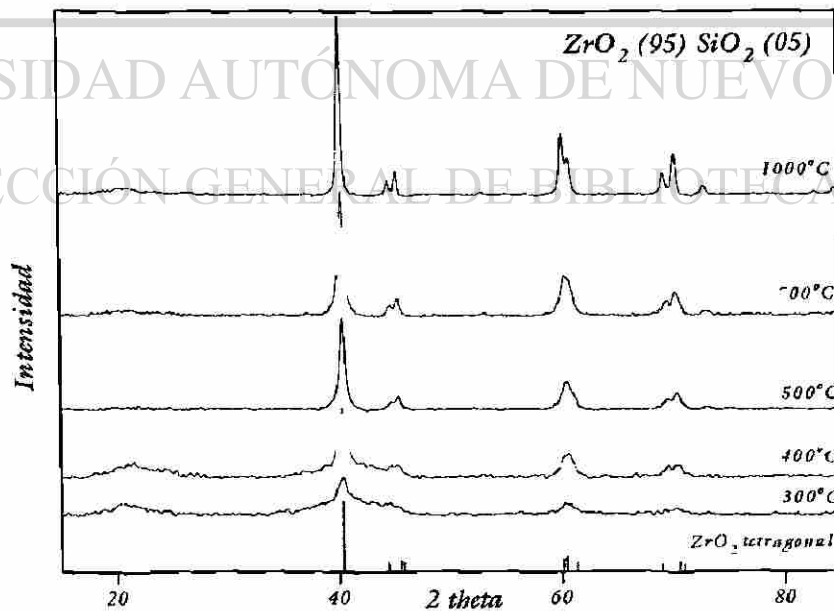


Fig. 3.2.8a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(95) SiO_2(05)$

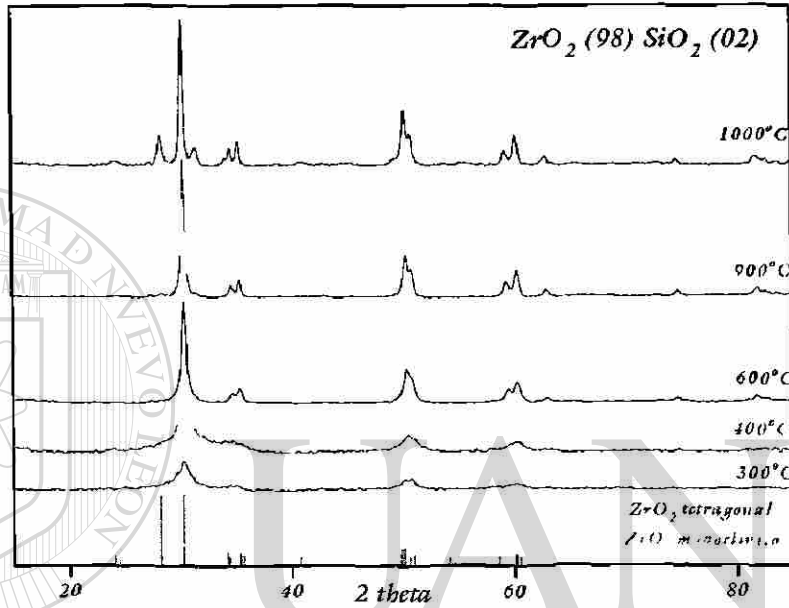


Fig. 3.2.9a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(98) SiO_2(02)$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

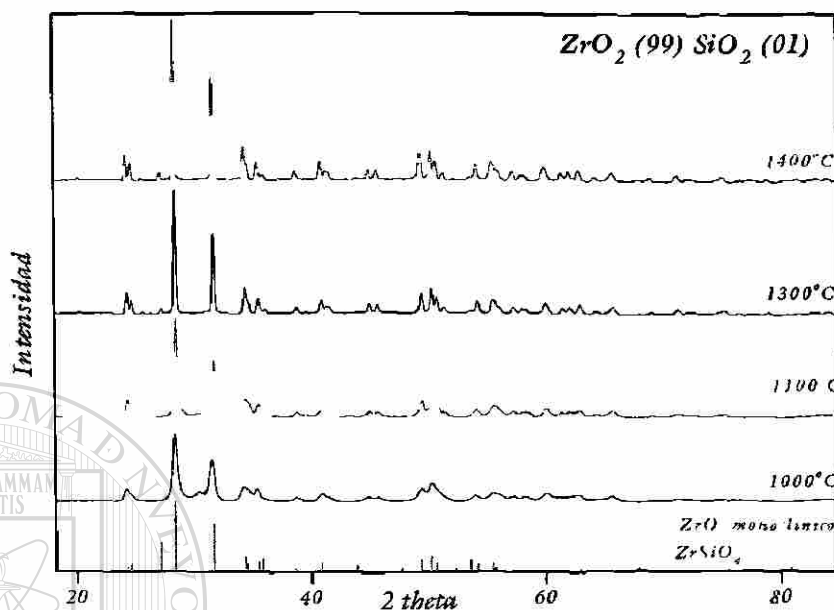


Fig. 3.2.10b Análisis de fases a temperaturas elevadas de la composición  $ZrO_2(99) SiO_2(01)$

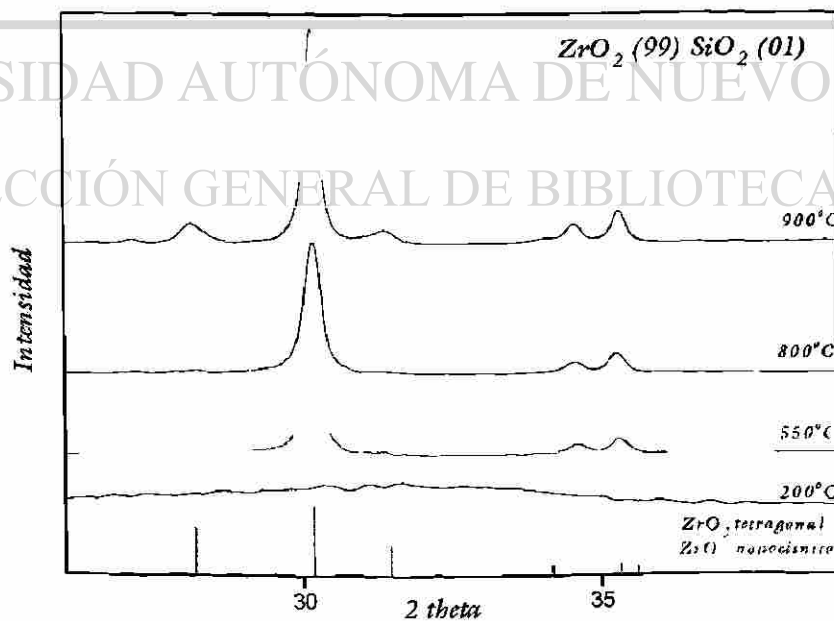


Fig. 3.2.10a Análisis de fases a bajas temperaturas de la composición  $ZrO_2(99) SiO_2(01)$

### 3.2.5 Composición $ZrO_2$ (100 %).

En la composición correspondiente al óxido de zirconio puro, encontramos que desde la temperatura de secado del gel (100 °C) inicia la cristalización del polimorfo tetragonal; observándose la reflexión correspondiente al plano (111) con posición en  $30^\circ 2\theta$  con una intensidad pobre y una anchura considerable, indicando un grado muy bajo de cristalinidad (fig. 3.19). El proceso de cristalización se favorece con el incremento de la temperatura, a 550 °C, aumentando el número de picos anchos (a  $35^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $59.6^\circ 2\theta$ ) y la presencia de reflexiones dobles (fig. 3.2.11). A partir de 600 °C se observan trazas de la fase monoclinica, identificada en base a las reflexiones situadas en valores de  $2\theta$  de  $28.18^\circ$  y  $31.47^\circ$ . El aumento del tiempo y la temperatura de reacción favorece el proceso de transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica, cuyo intervalo de coexistencia de ambos polimorfos es desde 600 °C hasta aproximadamente 1100°C. A partir de esta temperatura solo se observa el  $ZrO_2$  monoclinico puro.

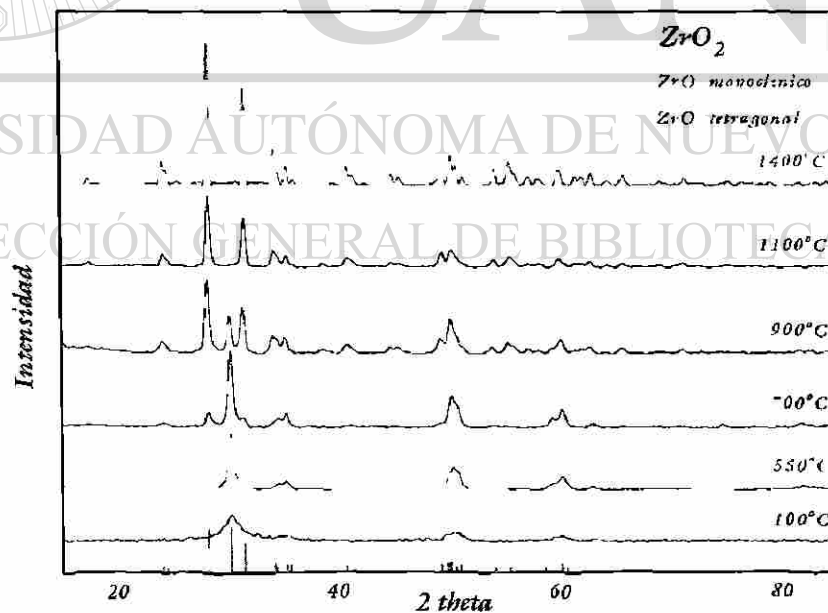


Fig. 3.2.11 Análisis de fases en la composición  $ZrO_2(100)$

### 3.3. Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA).

Se realizaron estudios de análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) en diversas muestras sintetizadas, procurando cubrir todo el intervalo de composiciones. El comportamiento de los termogramas obtenidos es muy similar.

Los análisis se llevaron a cabo desde 50 °C hasta 1200 °C en atmósfera de aire, con un incremento de 10 °C por minuto. Las muestras fueron presecadas a una temperatura de 100 °C antes de ser sometidas al análisis.

#### 3.3.1 Composiciones $ZrO_2(20) SiO_2(80)$ y $ZrO_2(40) SiO_2(60)$ .

La figura 3.3.1 muestra los termogramas de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico de la composición  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$ ; donde se observa en el TGA dos caídas de peso consecutivas, generando una pérdida total de 25 %. El DTA muestra cuatro procesos térmicos, el primero es un pico endotérmico, seguido por tres picos exotérmicos.

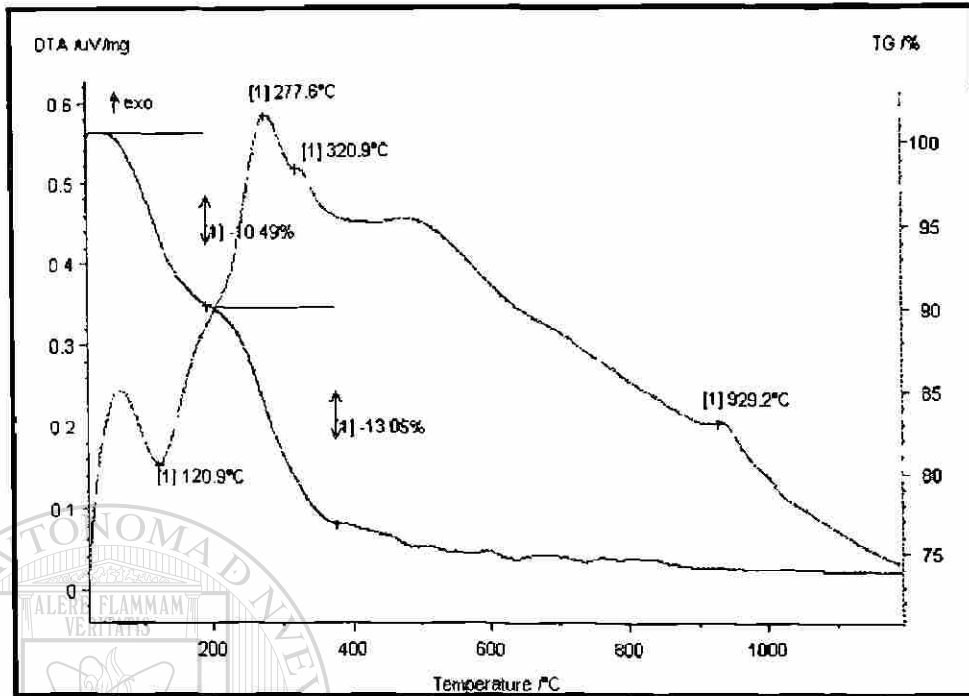
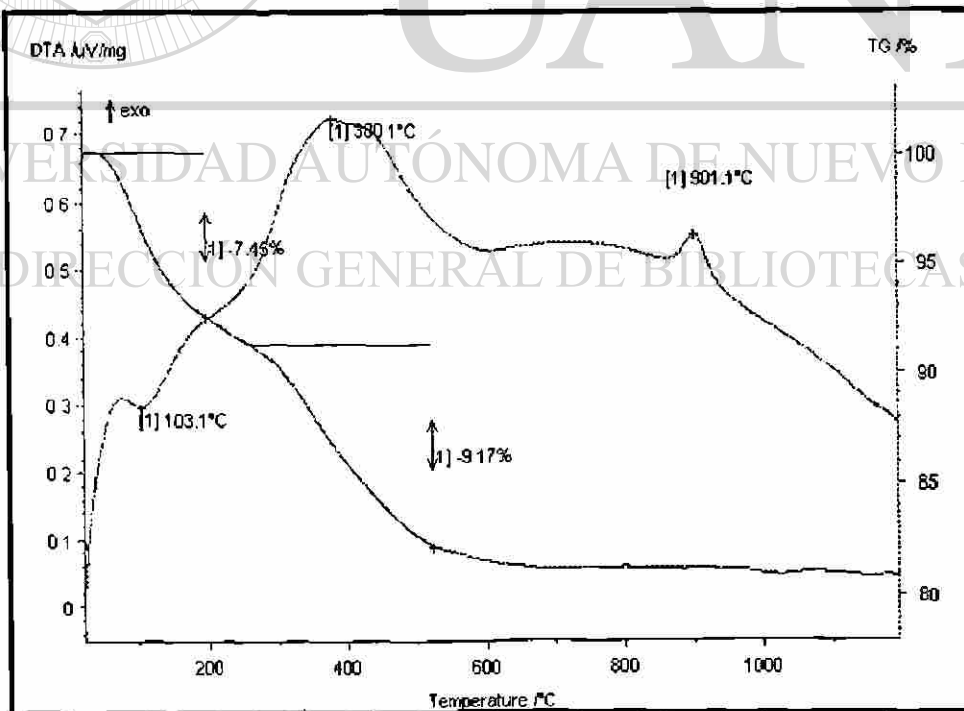
Para la composición  $ZrO_2(40) SiO_2(60)$  los termogramas son similares a los anteriores, observándose en el TGA dos pérdidas continuas de peso, sumando un 19 %; mientras que el DTA presenta tres procesos, el primero de naturaleza endotérmica y el resto exotérmicos (fig. 3.3.2).

En ambas composiciones, se observa en la gráfica de TGA que la primera caída de peso ocurre desde la temperatura inicial de análisis hasta 220 °C, y se atribuye a procesos de evaporación de alcohol etílico y agua integrados en la red polimérica del gel. Para la composición con 20 % de  $ZrO_2$ , esta pérdida fue de

11 %, y coincide con un pico endotérmico en la gráfica de DTA, situado a 121 °C, indicando que es un proceso de absorción energética. En la composición de 40 % de  $ZrO_2$ , la pérdida fue de 8 %, coincidiendo con un pico endotérmico a 105 °C .

En el intervalo de 220 °C hasta 600 °C, se observa una segunda pérdida de peso, atribuida a los procesos de combustión de los compuestos orgánicos generados en el proceso de síntesis del gel. Esta pérdida de peso fue de 13 % para la composición  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$ ; y de un 9 % para la de 40 % de  $ZrO_2$ . La gráfica de DTA correspondiente a la composición de 20 % de  $ZrO_2$ , muestra 2 picos exotérmicos, el primero a 278 °C, seguido por uno más pequeño a 321 °C; y a mayor concentración (40 %) de  $ZrO_2$ , solamente se observa un pico exotérmico, de gran anchura, situado a 380 °C. La naturaleza exotérmica de estos picos corresponde a la energía liberada durante las reacciones de combustión de la materia orgánica.

Al incrementarse la temperatura no se observa variación en la curvas de TGA; por lo que podemos considerar que a partir de 600 °C se ha llevado a cabo la eliminación total de materiales orgánicos y volátiles, manteniéndose un peso estable correspondiente a la mezcla de los óxidos. Sin embargo, por DTA se observa un pequeño pico exotérmico, situado en 929 °C y 900 °C , para las composiciones de 20 % y 40 % de  $ZrO_2$  respectivamente, el cual se asocia al proceso de cristalización de la fase óxido de zirconio tetragonal. Este resultado concuerda con los obtenidos por difracción de rayos x, donde a temperaturas menores de 900 °C, ambos óxidos se encuentran amorfos, y al incrementarse la temperatura se favorece la cristalización de esta fase (sec. 3.2)

Fig.3.3.1 Termograma de la composición  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$ .Fig.3.3.2 Termograma de la composición  $ZrO_2(40) SiO_2(60)$ .

### 3.3.2 Composiciones $ZrO_2(60) SiO_2(40)$ y $ZrO_2(80) SiO_2(20)$ .

El análisis de esta composición se efectuó utilizando una muestra pretratada a una temperatura aproximada de 200 °C por 20 minutos, por lo que se presentan algunas diferencias con respecto a las muestras anteriormente analizadas.

La curva de TGA muestra dos caídas de peso que ocurren de manera continua, con una pérdida total de 13 % (fig. 3.3.3). La primera se presenta en el intervalo desde la temperatura inicial hasta 250 °C, con una pérdida de 4 %, atribuida a la volatilización de restos de alcohol y agua que no se liberaron en el pretratamiento térmico. La curva de DTA muestra una depresión ancha situada aproximadamente a 120 °C, la cual podemos considerar como un pico endotérmico pobremente definido. La segunda pérdida de peso ocurre desde 250 hasta 600 °C, con 9 %. Por DTA se distingue un pico exotérmico, no muy bien definido y con anchura considerable, situado a 330 °C y que podemos asociar a un proceso de combustión lento de la materia orgánica residual.

A temperaturas mayores de 600 °C se mantiene un peso estable, indicando que se han eliminado totalmente los componentes orgánicos de la muestra y en el DTA se observa un pequeño pico exotérmico a la temperatura de 855 °C, que corresponde al proceso de cristalización del óxido de zirconio tetragonal.

La composición  $ZrO_2(80) SiO_2(20)$  mostró un comportamiento similar, observándose en la curva de TGA dos caídas de peso continuas, las cuales producen una pérdida total de 26 % (fig. 3.3.4). La primera caída con valor de 4 %, ocurre en el intervalo de 50 °C hasta 200 °C y coincide en el DTA con un pico endotérmico de pobre definición, a 120 °C.



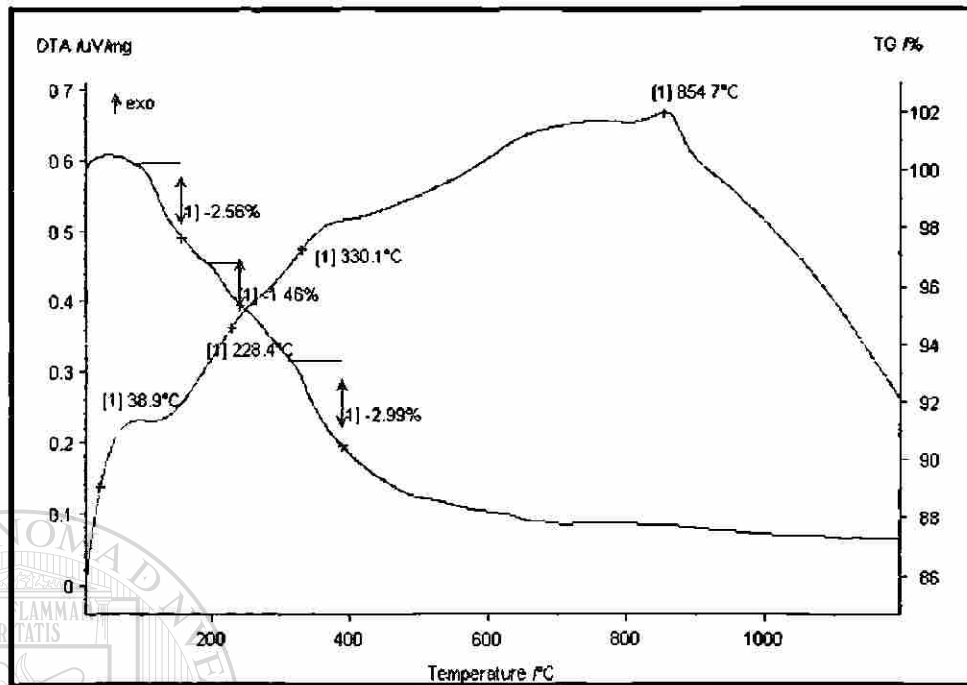


Fig.3.3.3 Termograma de la composición  $ZrO_2(60) SiO_2(40)$ .

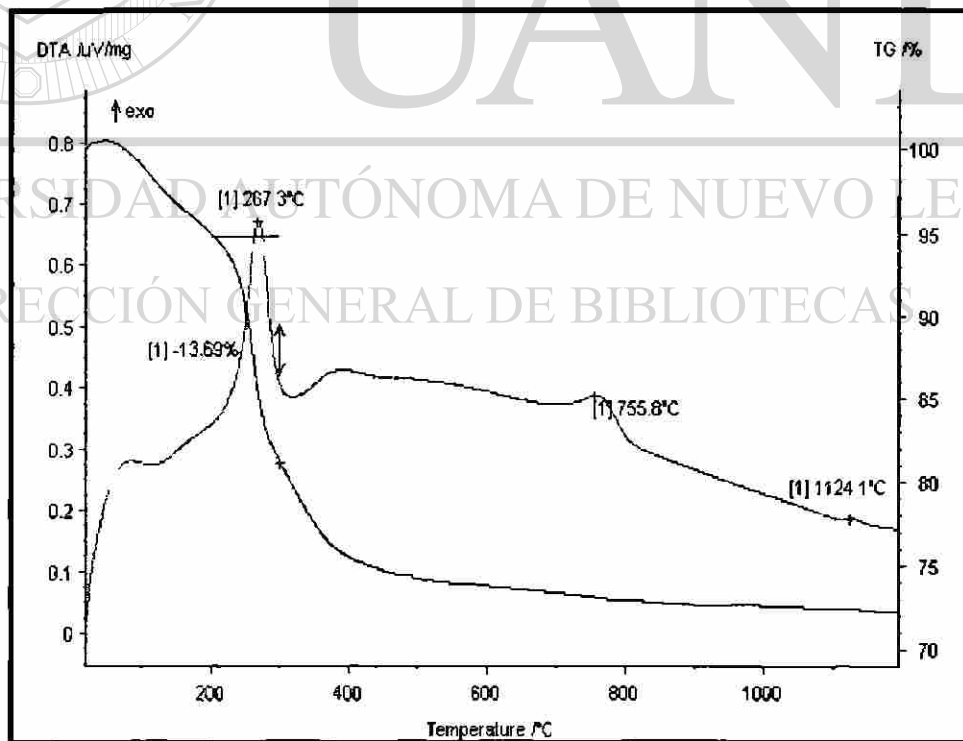


Fig. 3.3.4 Termograma de la composición  $ZrO_2(80) SiO_2(20)$ .

En el intervalo de 200 a 600 °C se presenta la segunda caída de peso, abrupta, de aproximadamente 22 %, la cual se debe a la combustión de la materia orgánica presente en el gel, y coincide con un pico exotérmico bien definido a 267 °C en el termograma diferencial.

Al incrementarse la temperatura, el DTA muestra un pico exotérmico situado a 756 °C, el cual corresponde a la cristalización de óxido del zirconio tetragonal. Analizando la posición de los picos exotérmicos del análisis térmico diferencial, encontramos que la temperatura de cristalización de la fase tetragonal disminuye al aumentar el contenido de óxido de zirconio.

### 3.3.3 Composición $ZrO_2$ puro.

En el caso del óxido de zirconio puro se observó prácticamente el mismo comportamiento que en las composiciones que contienen sílice (fig. 3.3.5). La curva de TGA presenta una pérdida de peso total de 19 % y la curva de DTA muestra cuatro eventos térmicos, un proceso endotérmico y tres exotérmicos.

La primera caída de peso se presenta en el intervalo de 50 °C hasta 200 °C y origina una pérdida de aproximadamente 7 %, correspondiente a la evaporación de agua y alcohol etílico. En este intervalo de temperatura se observa un pico endotérmico a 97 °C.

En el intervalo de 200 hasta 600 °C, se presenta la segunda pérdida de peso, alrededor de un 12 %, debido a una serie de combustiones continuas de la materia orgánica y restos de alcóxido presentes en las muestras. El fenómeno de combustión se corrobora por la formación en el DTA de tres picos exotérmicos, que suceden de forma continua a 318 °C, 393 °C, y 443 °C. A temperaturas superiores de 600 °C, el peso de la muestra se mantiene constante, indicando la total eliminación de los materiales orgánicos y volátiles.

En esta composición caso no se observó ningún evento térmico notable que se pudiera asociar a la cristalización del  $ZrO_2$  tetragonal, ni a la transformación a la fase monoclinica; procesos que si fueron analizados por difracción de rayos x. La tabla 3.3.1 muestra un resumen de los eventos térmicos observados en el análisis DTA/TG.

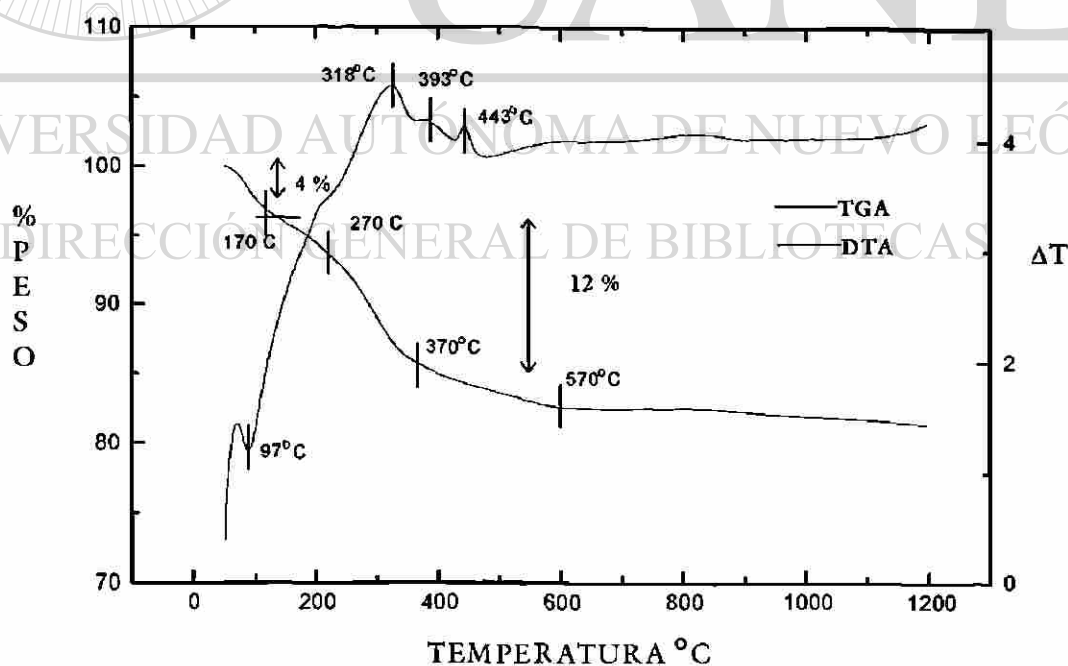


Fig. 3.3.5 Gráfica DTA y TGA de la composición  $ZrO_2$  puro.

Tabla 3.3.1 Fenómenos térmicos observados mediante el análisis DTA/TGA.

Causa	Fenómenos asociados a la evaporación de agua y alcohol. (50-220 °C)		Fenómenos asociados a la combustión de materia orgánica (220-600 °C)		Pérdida total de peso	Fenómenos asociados a la cristalización de $ZrO_2$ tetragonal
	Picos endotérmicos (DTA) °C	Pérdida de peso (TGA) %	Picos exotérmicos (DTA) °C	Pérdida de peso (TGA) %		
Composición.	$ZrO_2$ (20) $SiO_2$ (80)	11	13	278 321	25	Pico exotérmico (DTA) °C 929
	$ZrO_2$ (40) $SiO_2$ (60)	8	10	380	19	901
	$ZrO_2$ (60) $SiO_2$ (40)	4	9	330	13	855
	$ZrO_2$ (80) $SiO_2$ (20)	4	22	270	26	756
$ZrO_2$ (100)	97	7	318 393 443	2	19	—

### 3.4 Obtención de los parámetros de celda de la fase tetragonal de óxido de zirconio.

Como se mencionó en la sección 3.2, el difractograma de rayos x del polimorfo del óxido de zirconio, al cual se le consideró que presenta una simetría tetragonal, difiere del patrón reportado<sup>(24)</sup> en que las posiciones de los máximos de reflexión situados a valores de  $2\theta$  mayores de  $50^\circ$  están ligeramente desplazados hacia la derecha del patrón teórico.

Inicialmente, con el fin de caracterizar esta fase, se procedió a refinar el difractograma experimental a partir del óxido de zirconio puro, para determinar los parámetros de la celda. Sin embargo, el difractograma obtenido presentó una mala calidad, dado que el intervalo de estabilidad de la fase tetragonal pura se encuentra a bajas temperaturas (de 100 a 600 °C). Aunque la muestra se mantuvo a 550 °C durante un mes, el desarrollo cristalino de la fase no fue adecuado, por lo tanto, las reflexiones observadas en el difractograma presentaron baja intensidad y los picos situados en valores cercanos de  $2\theta$  se sobreponen, presentando una anchura considerable. Por otro lado, a estas temperaturas aún se presentan trazas de los materiales orgánicos provenientes de la síntesis del gel, los cuales también influyen en la calidad del difractograma.

Por consiguiente, no fue posible utilizar esta composición para refinar la estructura cristalina del  $ZrO_2$  tetragonal, ya que para aplicar los métodos de refinación de estructuras se requiere de un registro del difractograma de muy buena calidad, en el cual se observen claramente todas las reflexiones.

La adición de pequeñas cantidades de óxido de silicio permitió estabilizar la fase tetragonal del óxido de zirconio en un intervalo de temperaturas mayores, obteniéndose un difractograma adecuado para refinar la estructura. Aunque el óxido de silicio esté presente como una fase amorfa, no deja de constituir una impureza que puede alterar los resultados de la refinación; por lo tanto, fue necesario elegir aquella composición con el menor contenido de sílice, cuyo difractograma mostrara una buena calidad y definición en los máximos de reflexión.

Dado que los difractogramas no presentaron alguna variación en todo el intervalo de composiciones estudiadas, se eligió la muestra con 95 % molar de óxido de zirconio, tratada a 1000 °C durante 14 horas. El registro se realizó con un difractómetro de transmisión Stoe StadiP, abarcando un campo difraccional de 5 a 110° 2 $\theta$ , utilizando un tiempo de paso de 0.010° cada 5.5 segundos.

Para refinar los parámetros de celda se utilizó el programa GSAS basado en el método de Rietveld. Inicialmente se emplearon los parámetros de celda de la fase tetragonal reportada en el archivo de datos de JCPDS-ICDD No.17-923<sup>(24)</sup>; sin embargo, con estos parámetros de celda no fue posible ajustar el modelo, indicando que los parámetros de la fase sintetizada no corresponden al zirconio tetragonal de este patrón.

Por consiguiente, fue necesario realizar una búsqueda de patrones y se encontró, que la fase sintetizada es similar a un óxido de zirconio estabilizado con 3% molar de óxido de itrio (TZP) que presenta simetría tetragonal; cuyos parámetros de celda fueron determinados por Martin y Co. mediante estudios de difracción de neutrones, utilizando factores de temperatura anarmónicos (a 1060K) para el refinamiento de las estructuras<sup>(27)</sup>.

Los parámetros de la celda utilizada como referencia y los resultados obtenidos del proceso de refinación se muestran en la tabla 3.4.1, observándose una buena similitud entre los parámetros de celda de la fase sintetizada en este trabajo y la fase reponrada<sup>(27)</sup>. El patrón refinado se muestra en la figura 3.4.1.

Tabla 3.4.1. Resultados de la refinación de parámetros de celda de la fase tetragonal de óxido de zirconio.

Parámetros de celda de la fase tetragonal del óxido de zirconio.			
Grupo espacial		P4 <sub>2</sub> /nmc	
Simetría		Tetragonal	
Párametros de celda	Fase ZrO <sub>2</sub> tetragonal sintetizada.	Fase TZP (1060 K) <sup>REF</sup>	Fase según JCPDS No. 17-923
a (Å)	3.59754(13)	3.658(4)	5.12
c (Å)	5.19438(26)	5.2257(7)	5.25
Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	67.227(5)	69.924(5)	137.6256

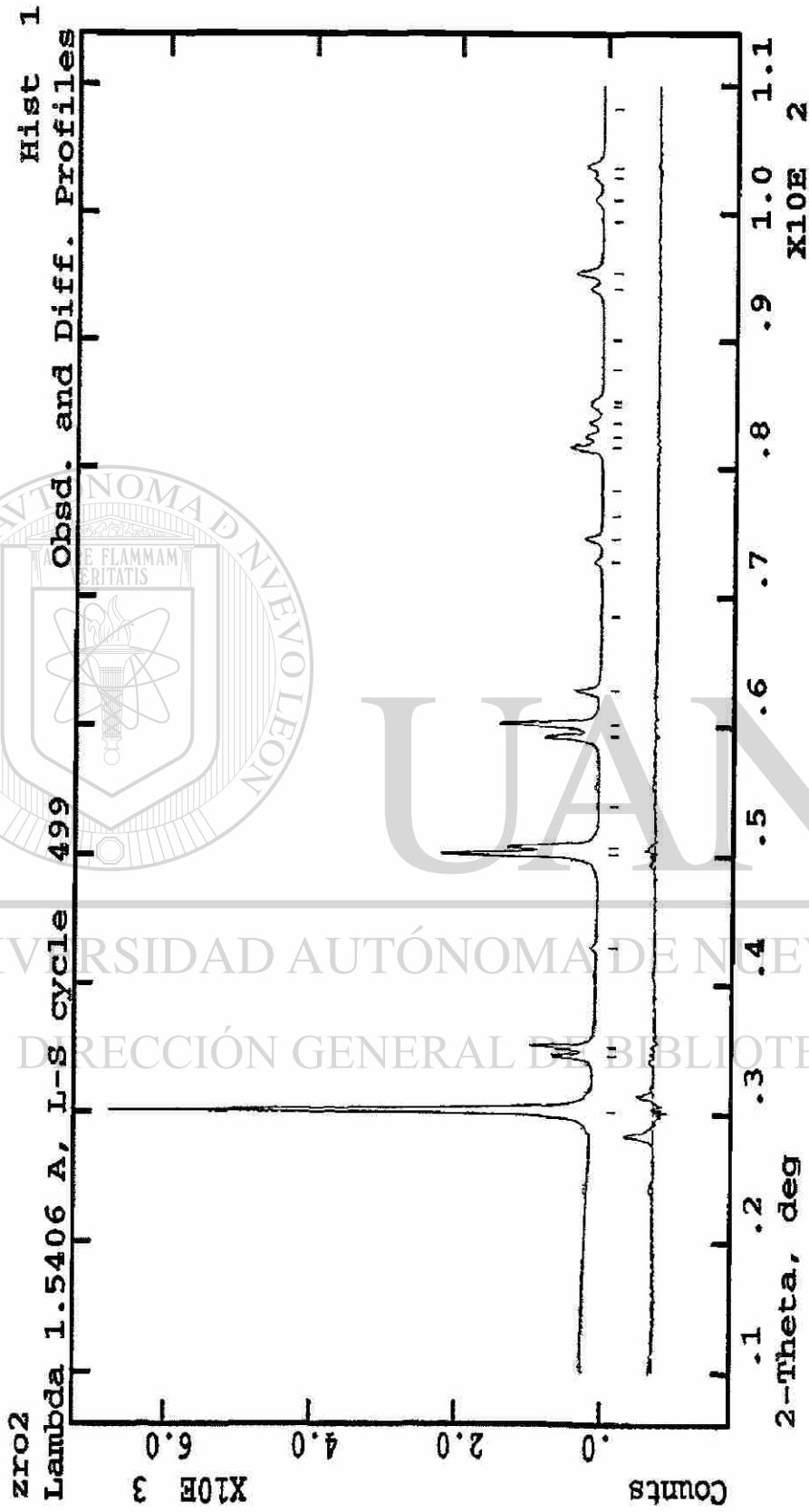


Figura 3.4.1 Diagrama del refinamiento por el método de Rietveld de la fase tetragonal de óxido de zirconio (composición  $ZrO_2(95) SiO_2(05)$ ).



### 3.5 Área superficial BET multipunto.

Se determinó el área superficial BET multipunto de diversas composiciones, las cuales fueron sometidas previamente a un tratamiento térmico de 600 °C por un período de 14 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.5.1.

Tabla 3.5.1. Área específica BET multipunto de varias composiciones.

Composición	SiO <sub>2</sub> (100)	ZrO <sub>2</sub> (20) SiO <sub>2</sub> (80)	ZrO <sub>2</sub> (50) SiO <sub>2</sub> (50)	ZrO <sub>2</sub> (98) SiO <sub>2</sub> (02)	ZrO <sub>2</sub> (100)
Peso de la muestra g	0.5493	0.5	0.52	0.51	0.5
Área superficial m <sup>2</sup> /g	656.916	9.8867	31.1809	20.2372	7.6050
Coefficiente de correlación	9.99x10 <sup>-1</sup>	9.992x10 <sup>-1</sup>	9.974x10 <sup>-1</sup>	9.99x10 <sup>-1</sup>	9.99x10 <sup>-1</sup>

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Existe un gran contraste entre el valor del área superficial del óxido de silicio, comparado con los de las composiciones que contienen óxido de zirconio. Este fenómeno se ha atribuido a que los geles de silicio, en general, presentan una tendencia a contener una gran cantidad de microporos en su estructura, además de presentar menor densidad, ambos parámetros favorecen valores elevados de área específica<sup>(28)</sup>. Por otro lado, los valores pequeños de área superficial de las composiciones conteniendo óxido de zirconio coinciden con los reportados en la bibliografía<sup>(29)</sup>. Graficando los valores obtenidos se observó el siguiente comportamiento mostrado en la fig. 3.5.1.

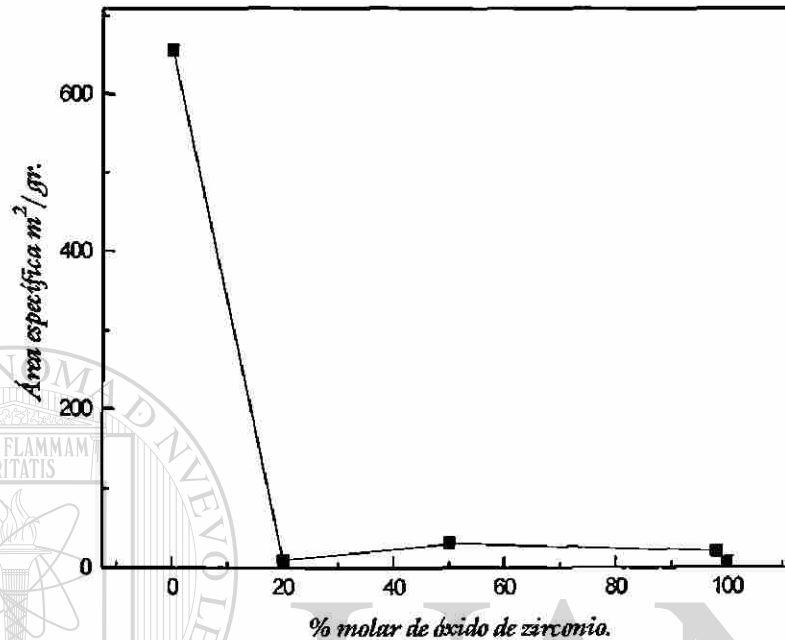


Fig. 3.5.1.- Variación del área específica BET multipunto con respecto a la composición.

Los valores del área específica disminuyen considerablemente al añadir pequeñas concentraciones de óxido de zirconio, observándose valores más pequeños en las composiciones con mayor contenido de  $ZrO_2$ . El valor observado en la composición con 20 % de óxido de zirconio probablemente se debe a diferencias en la velocidad de secado del gel húmedo antes de ser sometido al tratamiento térmico.

### 3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología de las composiciones obtenidas. Los análisis se llevaron a cabo en pastillas prensadas recubiertas con grafito o con oro. Solamente fue posible observar los granos, generados al romper la estructura del gel seco, mediante procesos de molienda; sin lograr detectar las partículas individuales que constituyen a los granos. Se observó una relación entre la morfología de los granos y el estado cristalino de los mismos.

Asimismo se realizaron análisis EDXA, de los cuales se deduce que todas las muestras presentan una composición homogénea y pura, ya que no se detectaron contaminaciones provenientes de otros materiales (reactivos, recipientes, portamuestras, etc.).

#### 3.6.1 SiO<sub>2</sub> puro.

##### a) Fase amorfa 600 °C.

En las figuras 3.6.1 y 3.6.2, correspondientes a las micrografías a 500X del SiO<sub>2</sub> puro, el cual se encuentra en estado amorfo a la temperatura de 600 °C (sección 3.2), se presentó una distribución heterogénea de granos de tamaño intermedio entre 10 a 25 μm, y granos de tamaño menor, 1 a 5 μm. Esta distribución heterogénea es atribuida al proceso de molienda mecánica del gel seco, de naturaleza rígida y con estructura vítrea, ya que solamente se observan los fragmentos del mismo. No se aprecia la existencia de partículas menores que formen parte de los granos.

A 1000X se observan granos regulares, con bordes en forma de cuña y caras planas de aspecto terso, con depósitos de aglomerados amorfos (fig. 3.6.2). Los granos de mayor tamaño presentan fracturas con superficies de ruptura planas características en materiales vítreos<sup>(30)</sup> (fig. 3.6.2 y 3.6.3).

El análisis EDXA efectuado en un área de la muestra, evidenció que se trata de un compuesto puro, observándose solamente las emisiones del silicio, oxígeno y oro, esta última señal perteneciente al recubrimiento utilizado (fig. 3.6.4).

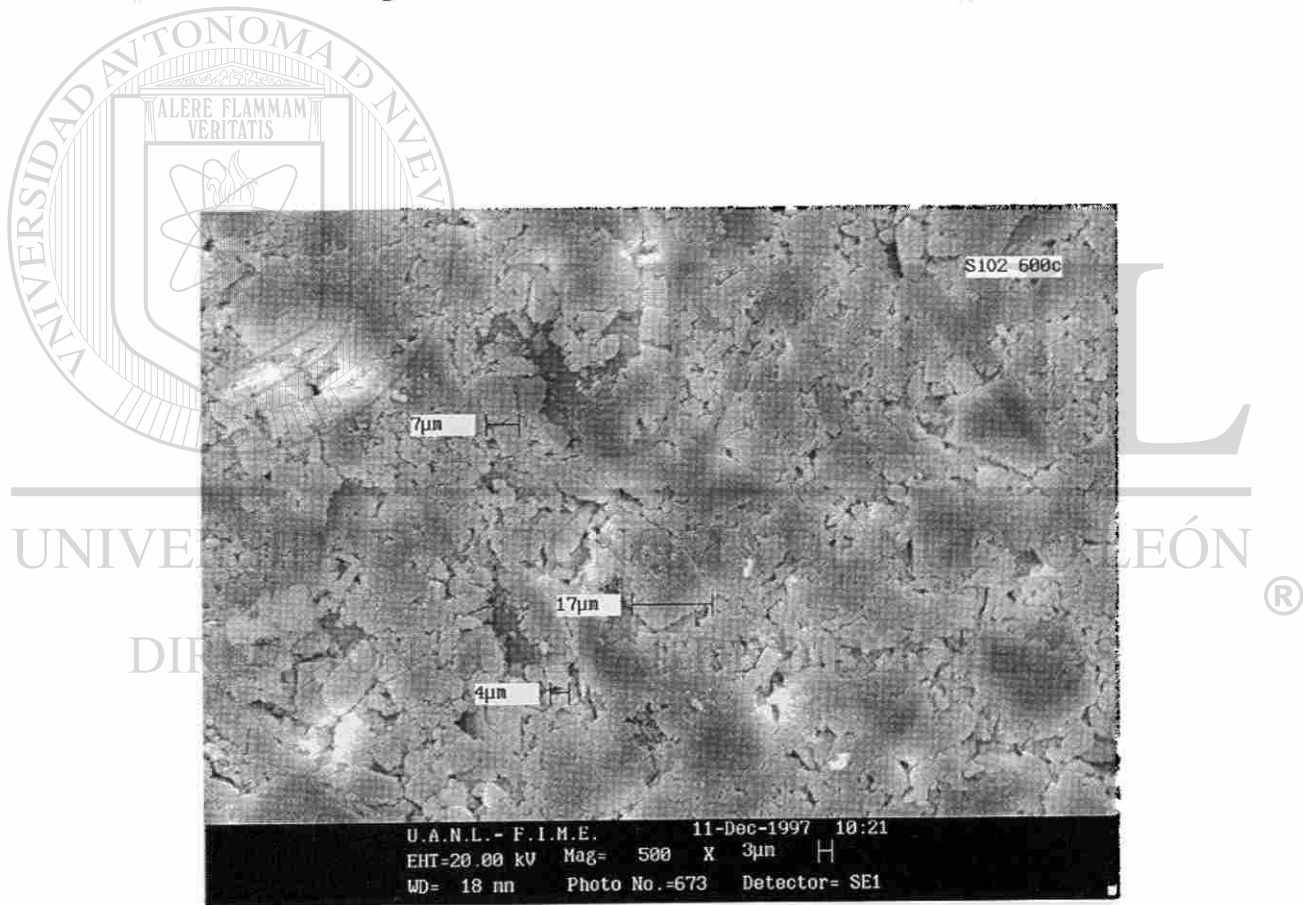


Figura 3.6.1 SiO<sub>2</sub> puro, fase amorfa, tratado a 600 °C (500X).

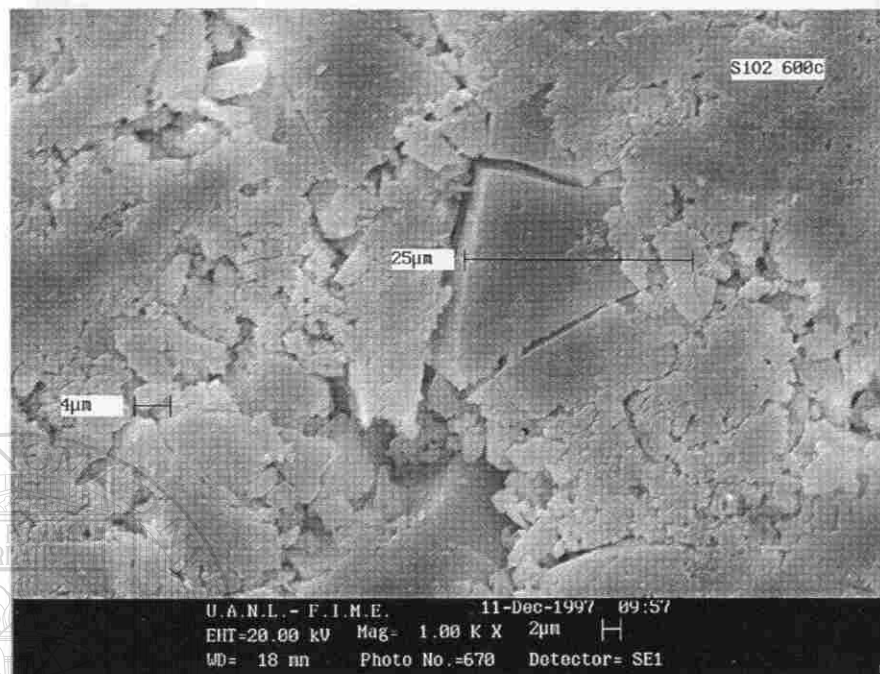


Figura 3.6.2. SiO<sub>2</sub> puro, fase amorfa, tratado a 600 °C (1000X).

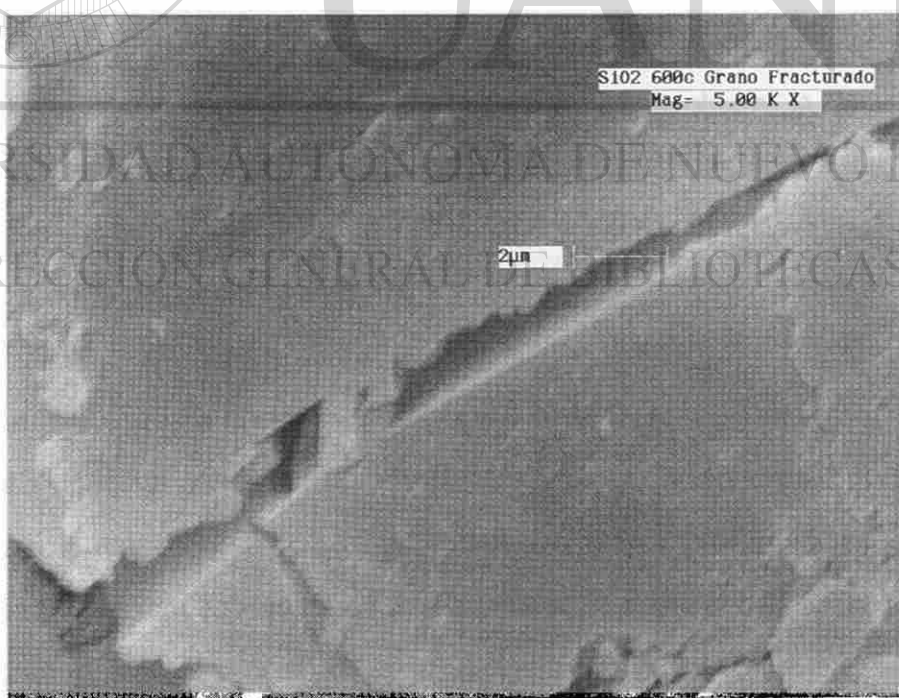


Figura 3.6.3 SiO<sub>2</sub> puro, fase amorfa, 600 °C , fractura de grano, (5000X).

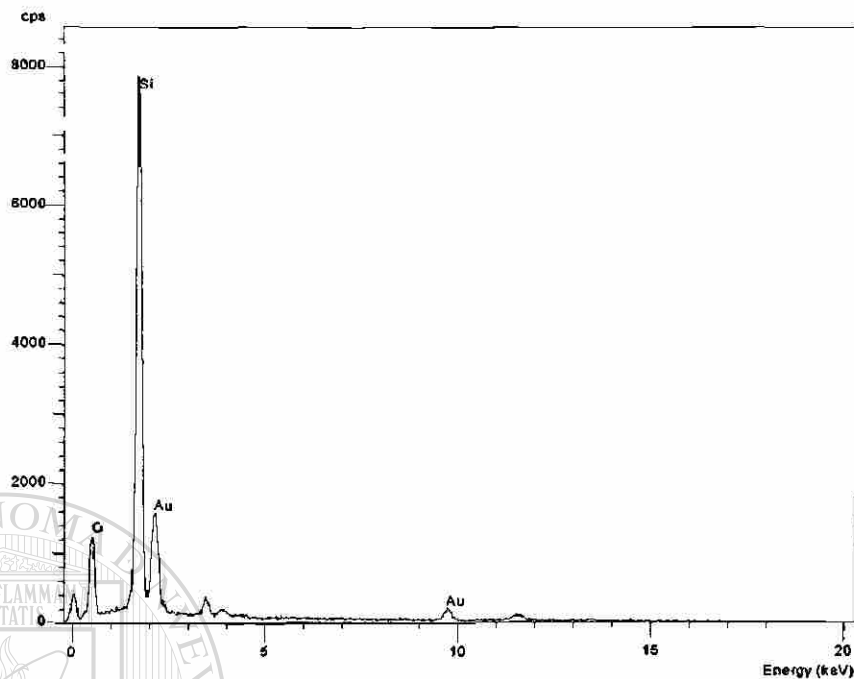


Figura 3.6.4. Espectro EDXA del SiO<sub>2</sub> puro.

**b) Fase cristobalita a 1300 °C.**

Al someter el SiO<sub>2</sub> puro a 1300 °C, solamente se obtuvo la fase cristobalita pura, no observándose en las micrografías a 500X cambios notables en la distribución del tamaño de los granos (fig. 3.6.5 y 3.6.6), en relación a la observada en la fase amorfa del óxido de silicio.

Sin embargo, a mayores aumentos (2000X) se aprecian cambios en la morfología de los granos, presentando bordes suaves con tendencia curva y facetas con superficie más tersa, las cuales presentan una mayor profundidad indicando el crecimiento del grano; características asociadas a la cristalinidad de la fase y a la densificación debido al proceso de sinterización del material (3.6.6). El análisis por EDAX arrojó prácticamente los mismos resultados que el mostrado en la fig. 3.6.4, indicando que se trata de una composición pura.

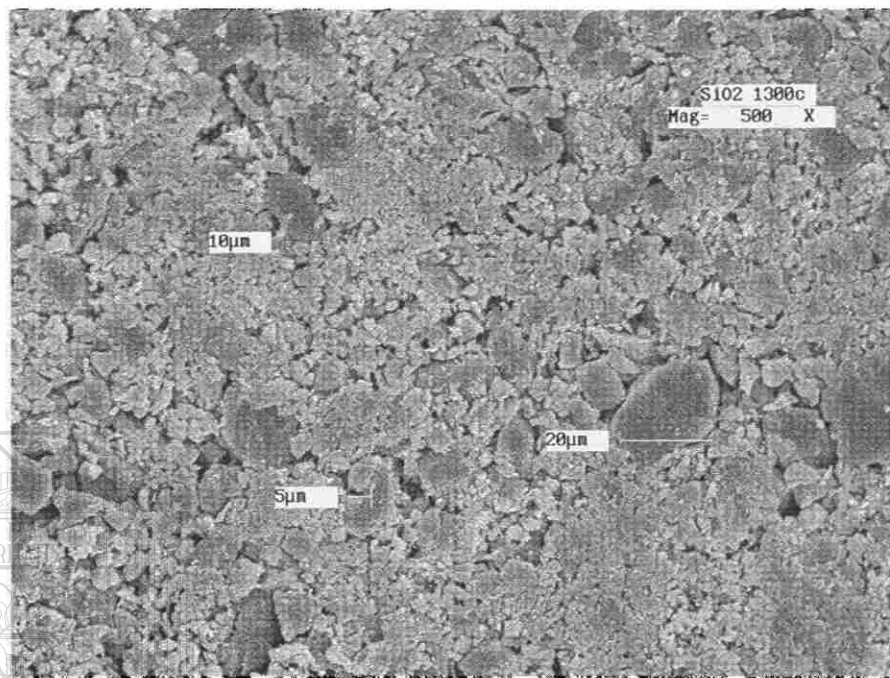


Figura 3.6.5 SiO<sub>2</sub> puro, cristobalita, tratado a 1300 °C (500X).

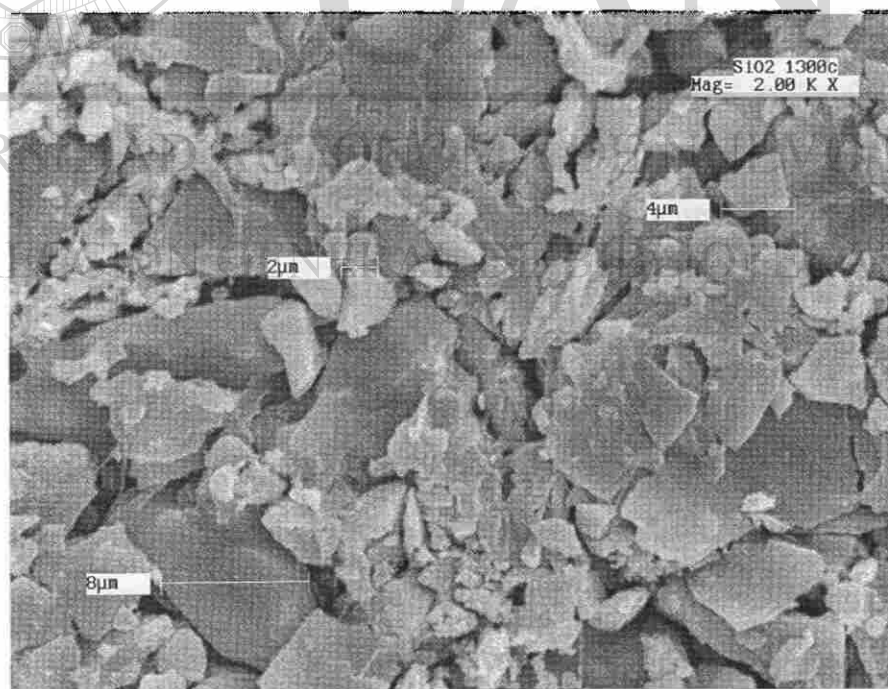


Figura 3.6.6 SiO<sub>2</sub> puro, cristobalita, tratado a 1300 °C (2000X).

### 3.6.2 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ amorfo y $SiO_2$ amorfo

Dentro de esta zona de coexistencia de fases se realizaron análisis SEM y EDXA a las siguientes composiciones:

- a)  $ZrO_2(20)$   $SiO_2(80)$  a 600 °C.
- b)  $ZrO_2(50)$   $SiO_2(50)$  a 600 °C

En ambas composiciones, donde el  $ZrO_2$  y el  $SiO_2$  se presentan en estado amorfo a la temperatura de 600 °C, se observan algunas diferencias, en cuanto a la distribución de tamaño de granos y a la morfología, con respecto al sílice puro.

A 500X se aprecia que la distribución de granos es heterogénea, observándose partículas de gran tamaño, entre 30 y 10  $\mu m$ , inmersas en partículas pequeñas, de entre 1 y 2  $\mu m$  (fig. 3.6.7). Comparando la morfología de la composición de 20 % de  $ZrO_2$  con el sílice amorfo(a 2000X), los granos presentan facetas lisas, de aspecto terso, con bordes más suaves de tendencia levemente curva (fig 3.6.8, 3.6.9); al incrementarse la proporción de óxido de zirconio, los granos adquieren bordes con una curvatura mucho más pronunciada (fig. 3.6.10). Las fracturas de grano son rectas, similares a las que se presentan en materiales vítreos (fig. 3.6.11, 3.6.12).

Para comprobar que la composición es homogénea y descartar la posible distribución heterogénea de alguno de los óxidos en algunas zonas del material, se realizaron análisis EDXA en diferentes granos y en diferentes puntos de un solo grano. No se observaron señales adicionales al Si, Zr y O, variando solamente la proporción en la intensidad de las emisiones, según la composición (fig 3.6.13, 3.6.14).



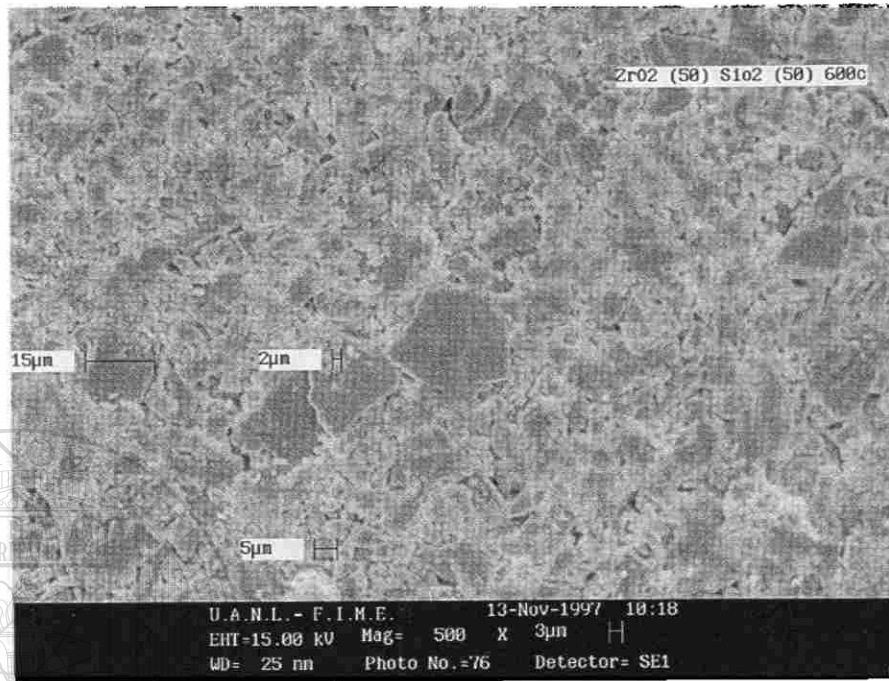


Figura 3.6.7 ZrO<sub>2</sub>(50) SiO<sub>2</sub>(50), tratado a 600 °C (500X).

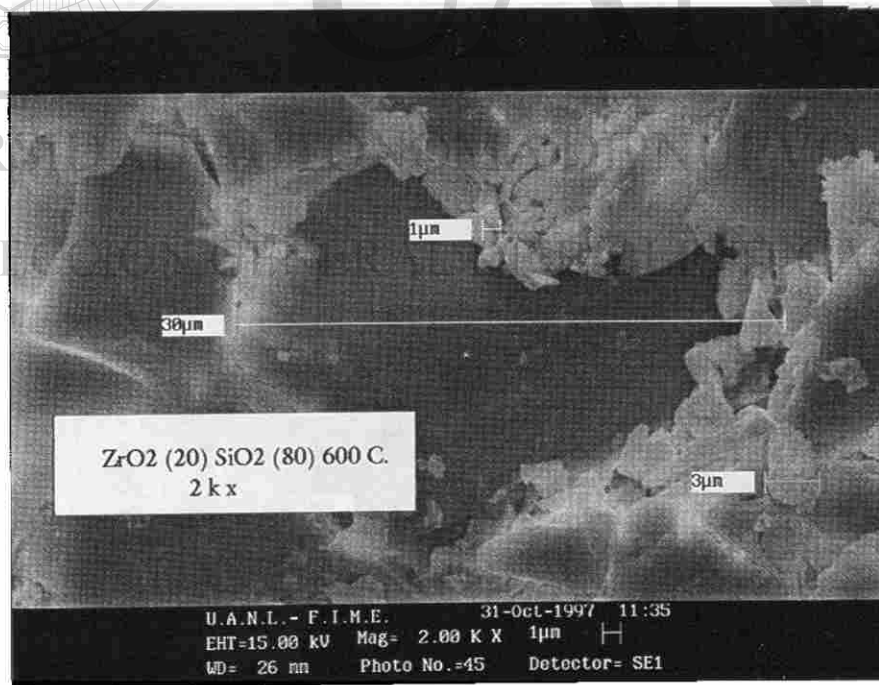


Figura 3.6.8 ZrO<sub>2</sub>(20) SiO<sub>2</sub>(80) tratado a 600 °C (2000X).

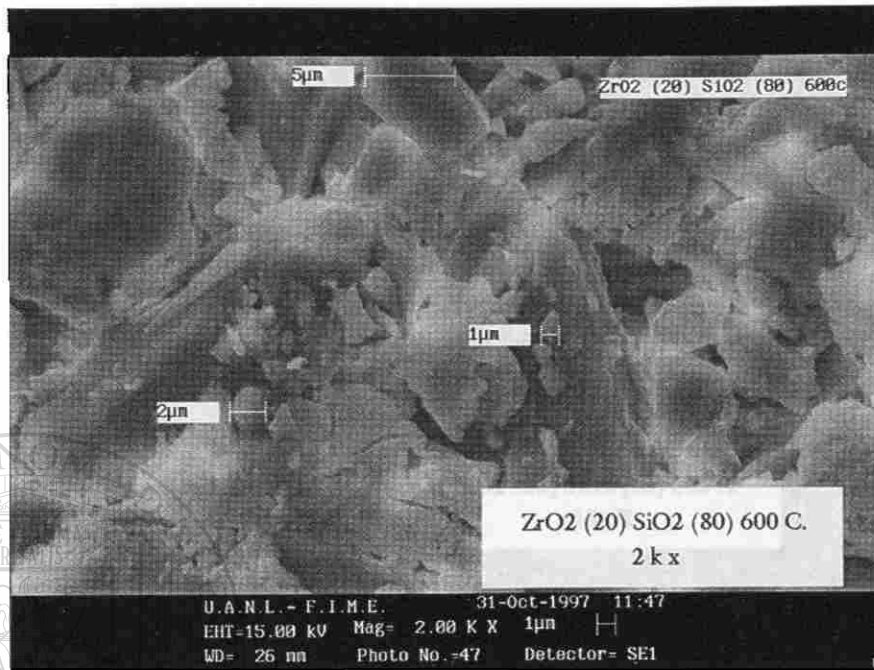


Figura 3.6.9  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$  tratado a 600 °C (2000X).

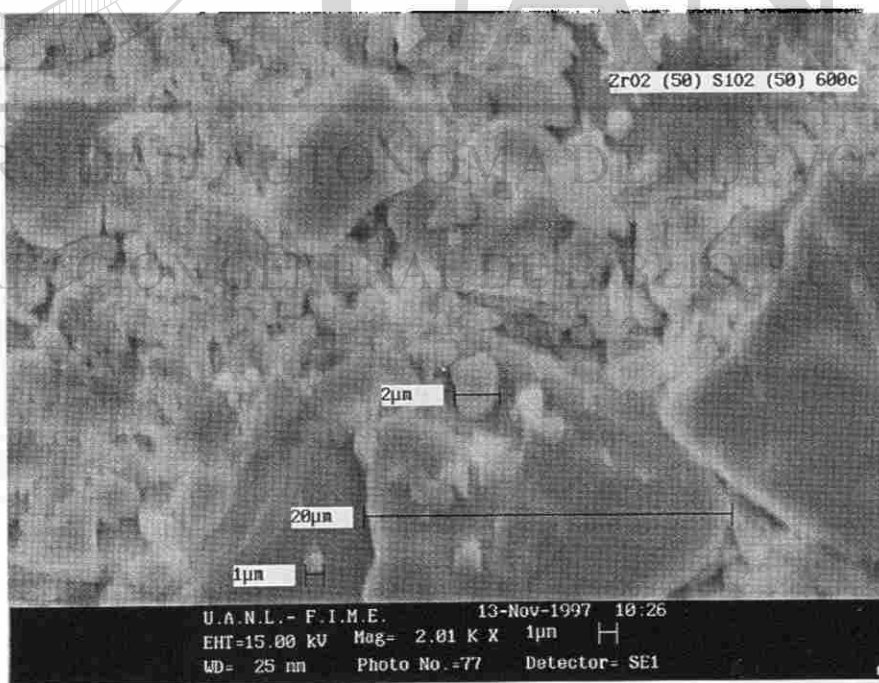


Figura 3.6.10  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$  tratado a 600 °C (2000X).

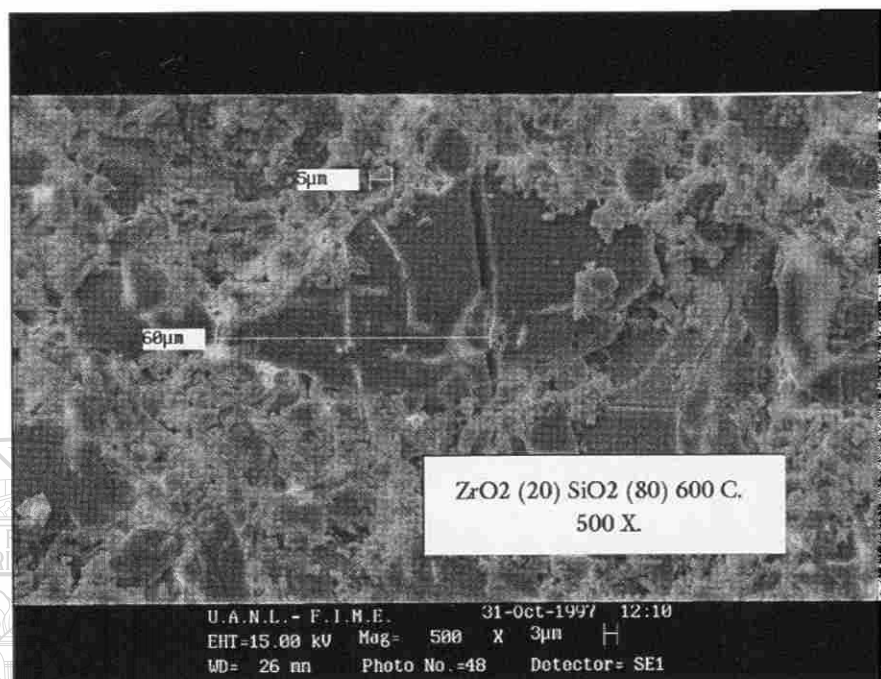


Figura 3.6.11  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$ , 600 °C, fractura de grano (2000X).

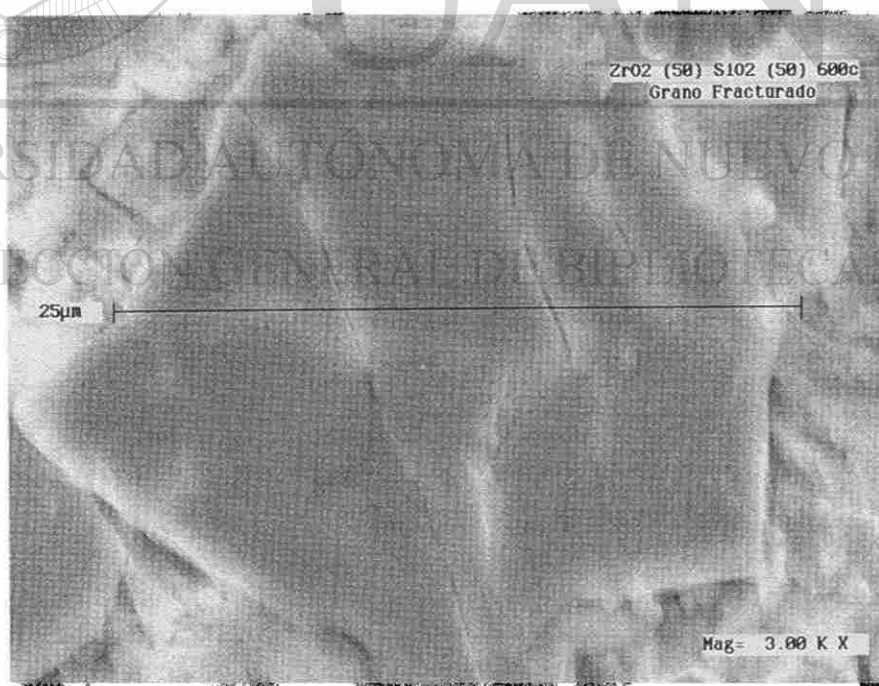


Fig. 3.6.12  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$ , 600 °C, fractura de grano (3000X).

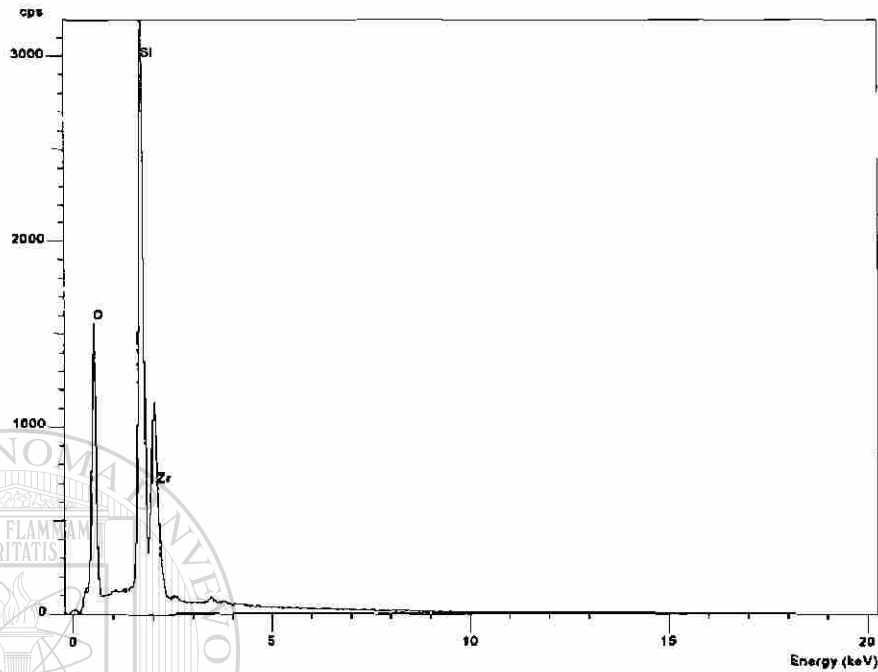


Fig.3.6.13 Espectro EDXA de la composición ZrO<sub>2</sub>(20)SiO<sub>2</sub>(80).

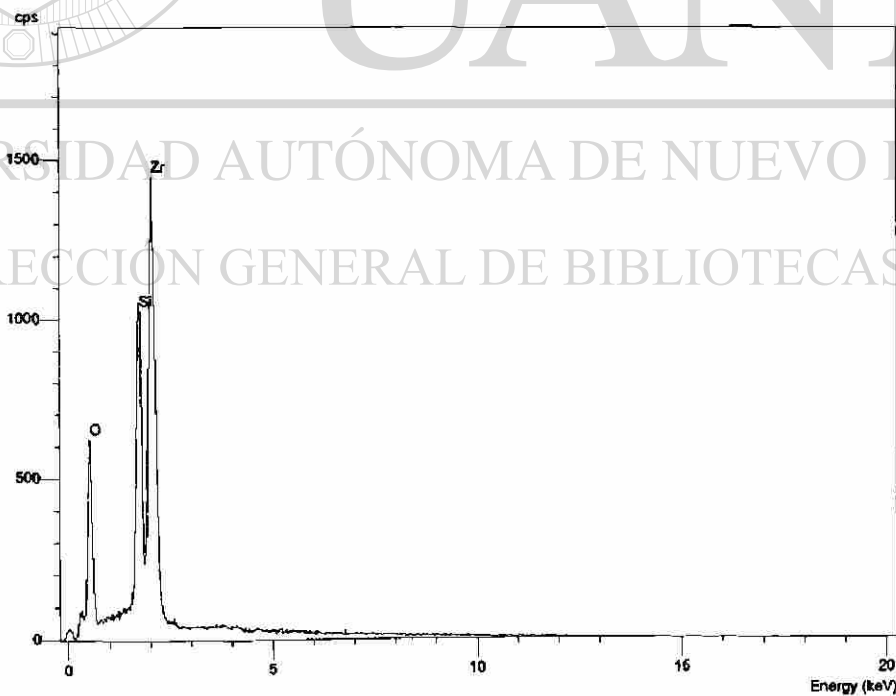


Fig. 3.6.14 Espectro EDXA de la composición ZrO<sub>2</sub>(50) SiO<sub>2</sub>(50).

### 3.6.3 Zona de coexistencia de $ZrO_2$ tetragonal y $SiO_2$ amorfo.

La zona de coexistencia de la fase óxido de zirconio tetragonal y óxido de silicio amorfo, la cual comprende desde 900 °C hasta 1200 °C, fue caracterizada morfológicamente analizando las siguientes composiciones.

- a)  $ZrO_2$  (20)  $SiO_2$  (80) a 1150 °C.
- b)  $ZrO_2$  (50)  $SiO_2$  (50) a 900 °C.

Aunque ambas composiciones fueron tratadas a diferentes temperaturas, no se observaron (500X) diferencias apreciables en la distribución de tamaño de grano y morfología, ni con respecto a las composiciones estudiadas anteriormente (fig. 3.6.15 y 3.6.17).

En esta zona, los rayos x muestran que se ha producido la cristalización de la fase tetragonal del óxido de zirconio (sec. 3.2), y por microscopía se observan cambios ligeros en la morfología de los granos, presentando facetas lisas, y bordes más curvos que las composiciones amorfas, pero no tan marcados como en la cristobalita y zircón; por lo cual se puede pensar que en este intervalo de temperaturas (900 °C a 1200 °C) las muestras se encuentran en un proceso de transición cristalina del material (fig. 3.6.16, 3.6.18). La morfología, no parece afectada por la variación en la proporción de los componentes, ni por efecto de la temperatura. Los análisis EDXA, realizados en distintos puntos, mostraron que se trata de una composición homogénea.

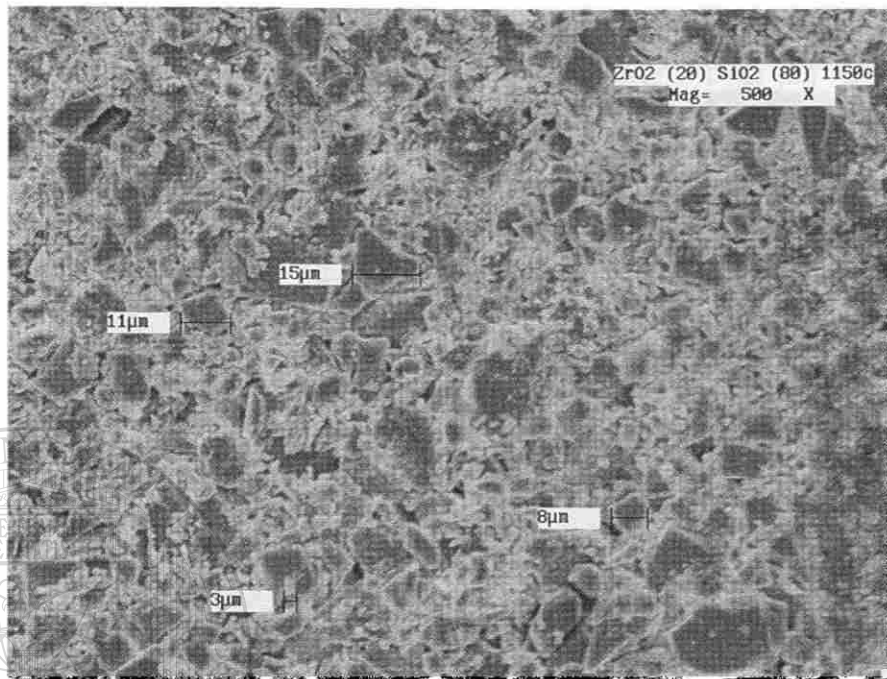


Figura 3.6.15 ZrO<sub>2</sub>(20) SiO<sub>2</sub>(80) tratado a 1150 °C (500X).

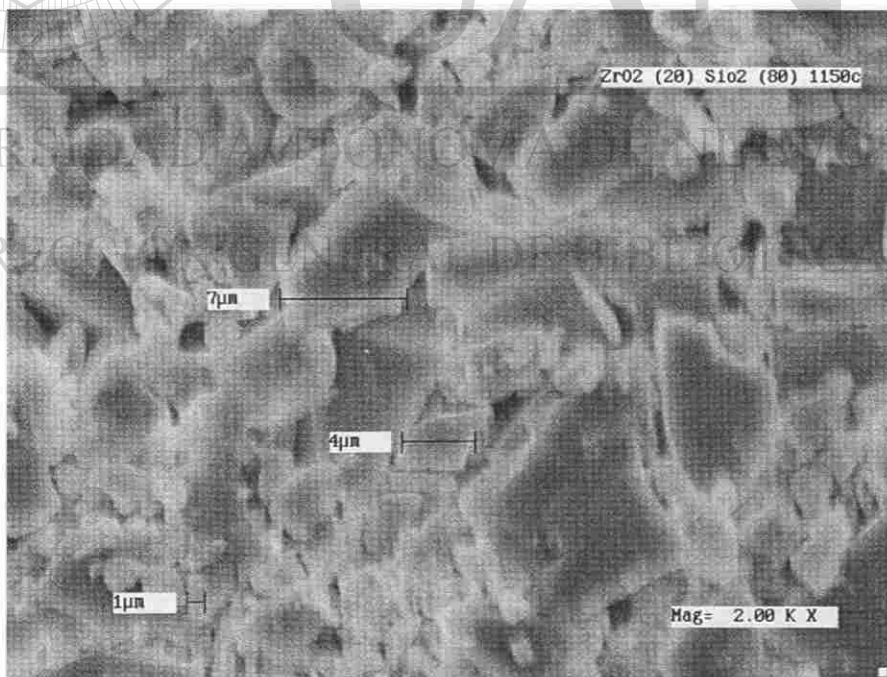


Figura 3.6.16 ZrO<sub>2</sub>(20) SiO<sub>2</sub>(80) tratado a 1150 °C (2000X).

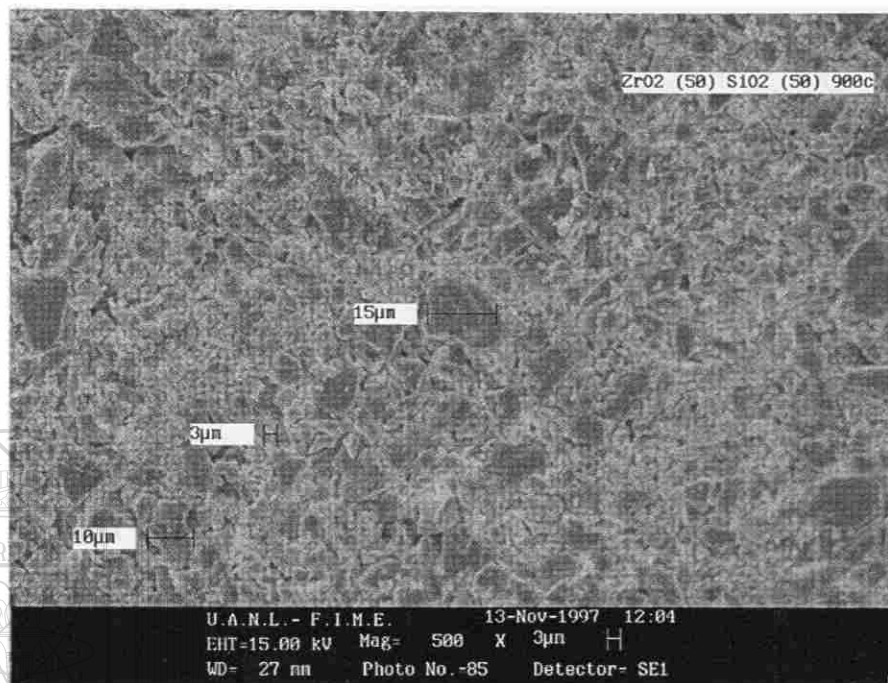


Figura 3.6.17  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$  tratado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (500X).

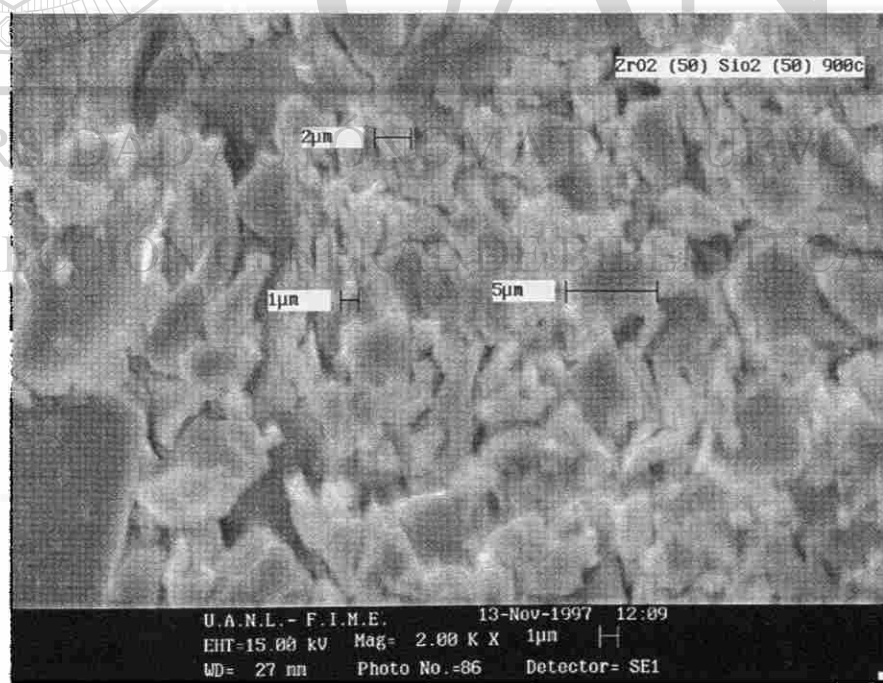


Figura 3.6.18  $ZrO_2(50) SiO_2(50)$  tratado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (2000X).

### 3.6.4 Zona de existencia de silicato de zirconio, $ZrSiO_4$ .

Para caracterizar la morfología dentro de esta zona se estudiaron dos composiciones:

- a)  $ZrO_2$  (20)  $SiO_2$  (80) a 1300 °C, ( $ZrSiO_4$  + cristobalita).
- b)  $ZrO_2$  (50)  $SiO_2$  (50) a 1350 °C, ( $ZrSiO_4$ ).

Las micrografías de ambas composiciones, a 500X, muestran que no se presentan cambios notables en la distribución de tamaño de los granos a los observados a temperaturas inferiores (fig. 3.6.19 y 3.6.20); a pesar de que en la composición con 20 % de óxido de zirconio se presenta la fase cristobalita además del zircón. Esto indica que la variación en la relación de los componentes solo afecta ligeramente la distribución de tamaño de grano y morfología, debido a la naturaleza cristalina de los materiales.

En ambas composiciones, las características morfológicas de los granos son similares a las mostradas por la fase cristobalita, observándose a 2000X, facetas de superficie irregular, mostrando áreas con mayor profundidad, con bordes de grano curvos (fig. 3.6.21). Las fracturas presentan superficies de ruptura de aspecto granular asociadas a materiales plásticos o tenaces (fig. 3.6.22).

En la figura 3.6.23 se puede observar claramente el cerramiento de los poros, como puntos oscuros, y la fusión de partículas del orden de nanómetros en la superficie de los granos, favoreciendo su crecimiento. La disminución en el tamaño y la cantidad de poros sugiere que a estas temperaturas (1200 °C a 1400 °C) los materiales se encuentran en el proceso de sinterización. Los análisis EDXA mostraron una composición pura y homogénea.



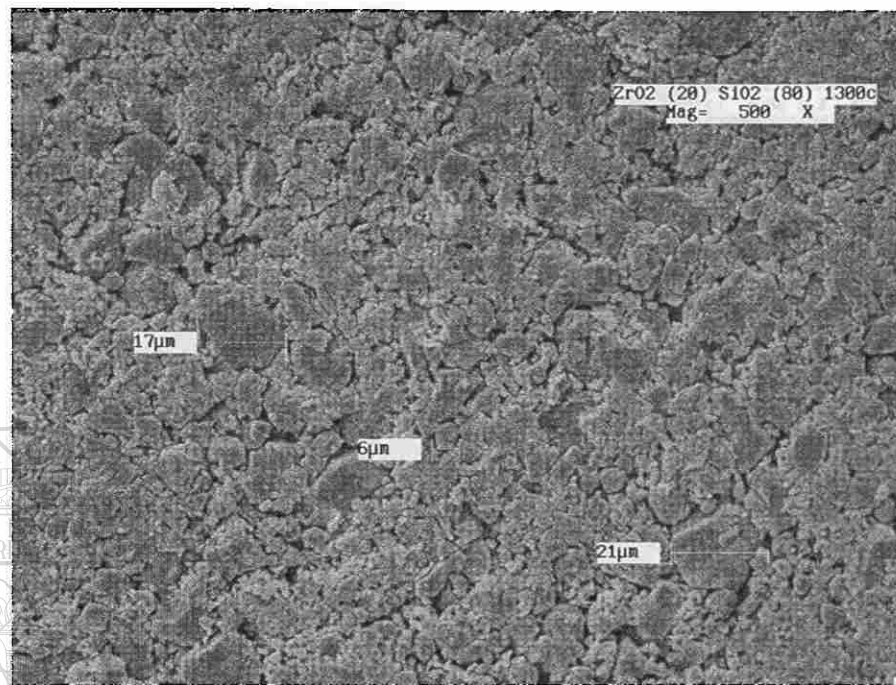


Figura 3.6.19  $ZrO_2(20) SiO_2(80)$  tratado a 1300 °C (500X).

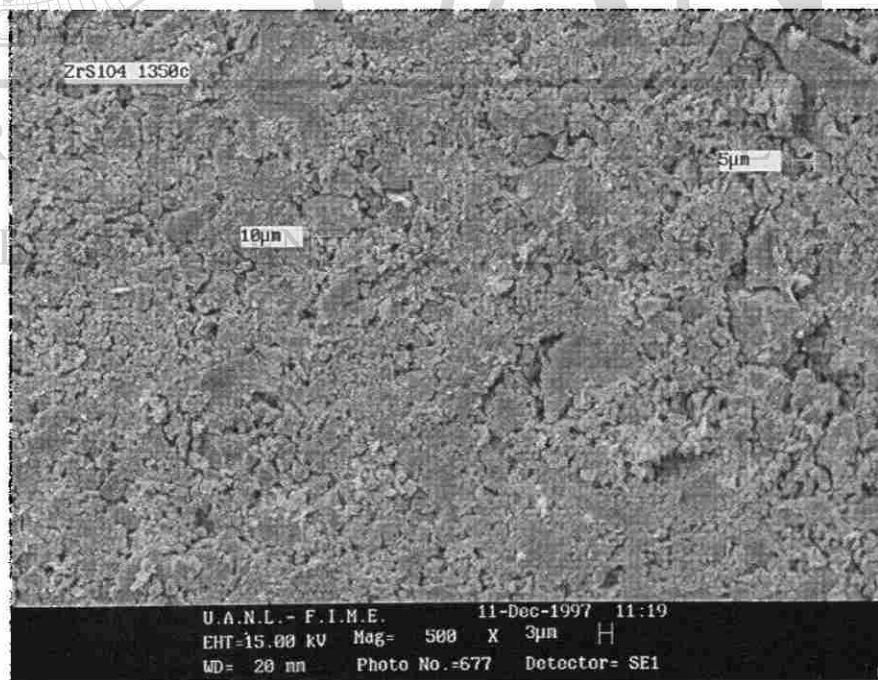


Figura 3.6.20  $ZrSiO_4$  tratado a 1350 °C (500X).

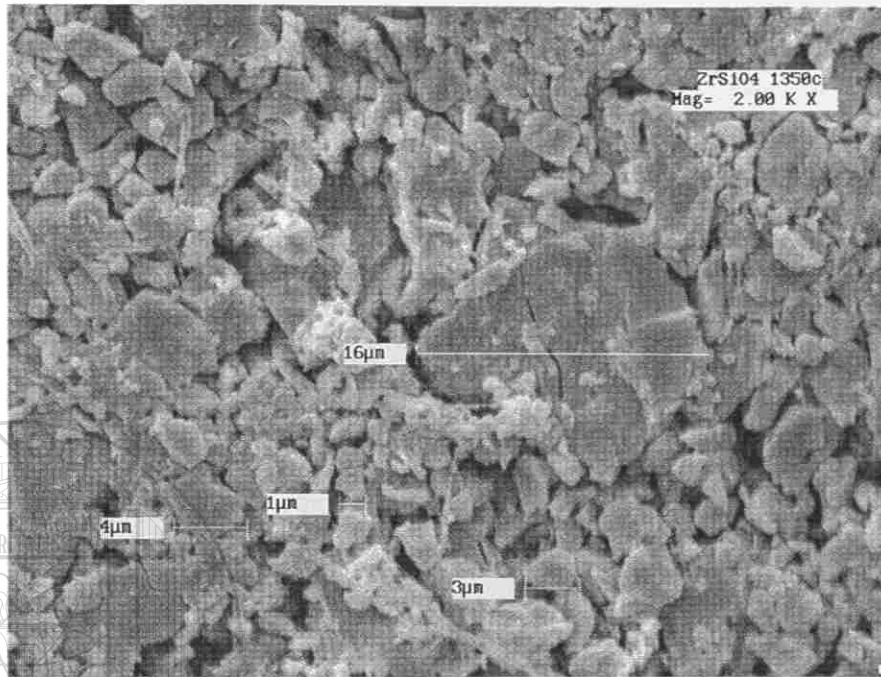


Figura 3.6.21 ZrSiO<sub>4</sub> tratado a 1350 °C (2000X).

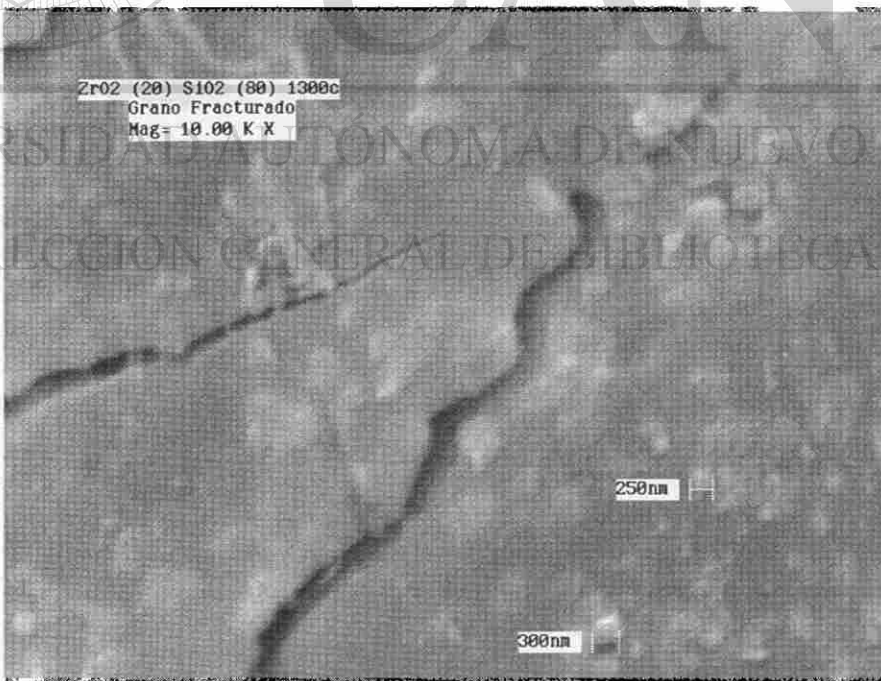


Fig. 3.6.22 ZrO<sub>2</sub>(20) SiO<sub>2</sub>(80) a 1300 °C, fractura de grano (10000X).

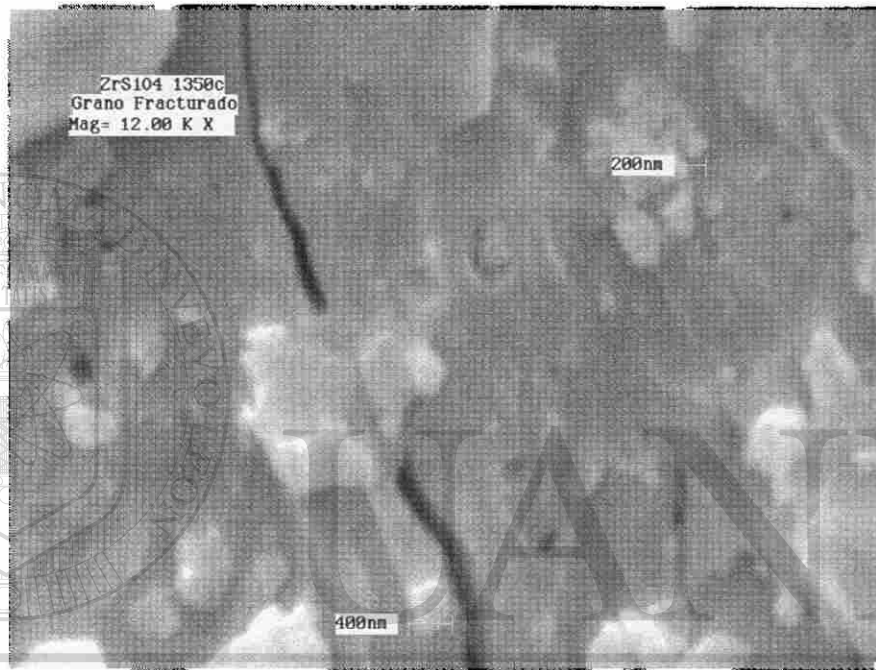


Figura 3.6.23.  $ZrSiO_4$  a 1350 °C, fractura de grano (12000X).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.6.5 ZrO<sub>2</sub> puro.

#### a) Fase tetragonal a 550 °C.

La fase tetragonal del óxido de zirconio puro, presentó (500X) una distribución de granos mucho mas homogénea que el resto de las composiciones, predominando las partículas con un tamaño inferior a 5 µm, observándose de manera aislada, granos de 15 µm (fig. 3.6.24). Los granos presentan superficies lisas y bordes suaves, tendiendo a adquirir formas curvas (fig. 3.6.25).

A 2000X se observan fracturas con superficies de ruptura de tipo granular, asociadas a materiales plásticos (fig. 3.6.25, 3.6.26), en nuestro caso de naturaleza cristalina, y que contrastan con las superficies rectas de fracturas observadas en composiciones vítreas<sup>(30)</sup> (comparar con las figuras 3.6.3, 3.6.11, 3.6.12). Los análisis EDXA realizados en distintas zonas mostraron solamente las emisiones del Zr y del O (fig. 3.6.27).

#### b) Fase monoclinica a 1250 °C .

A temperaturas superiores de 1000 °C sucede la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica del óxido de zirconio, ocurriendo un cambio drástico en la morfología asociado a este fenómeno. Los granos presentan formas regulares con tendencia esférica y la distribución de tamaño de grano varía de 5 a 1 µm (fig. 3.6.28, 3.6.29), observándose zonas en donde la distribución de partículas, de alrededor de una micra, es totalmente uniforme (fig. 3.6.29); y zonas donde se presentan aleatoriamente partículas de mayor tamaño. El análisis EDXA mostró que se trata de un compuesto puro.

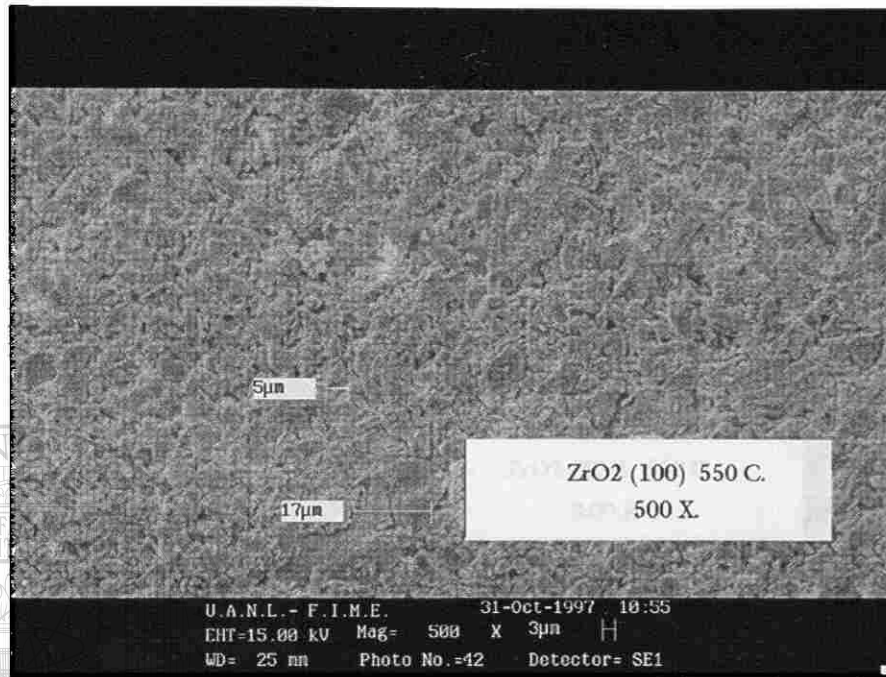


Fig. 3.6.24 ZrO<sub>2</sub> puro, fase tetragonal, tratado a 550 °C (500X).

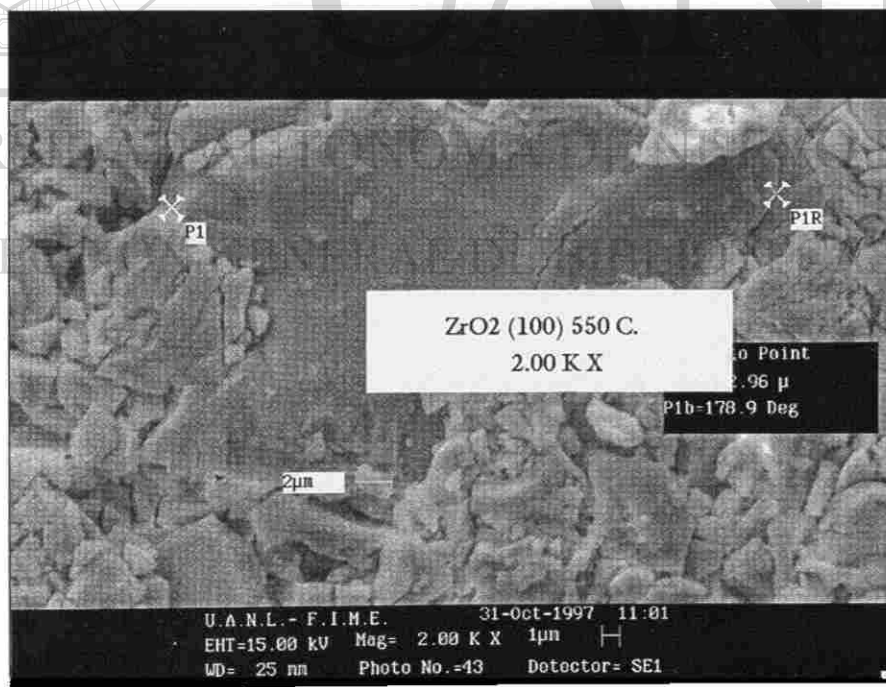


Fig. 3.6.25 ZrO<sub>2</sub> puro, fase tetragonal, tratado a 550 °C (2000 X).

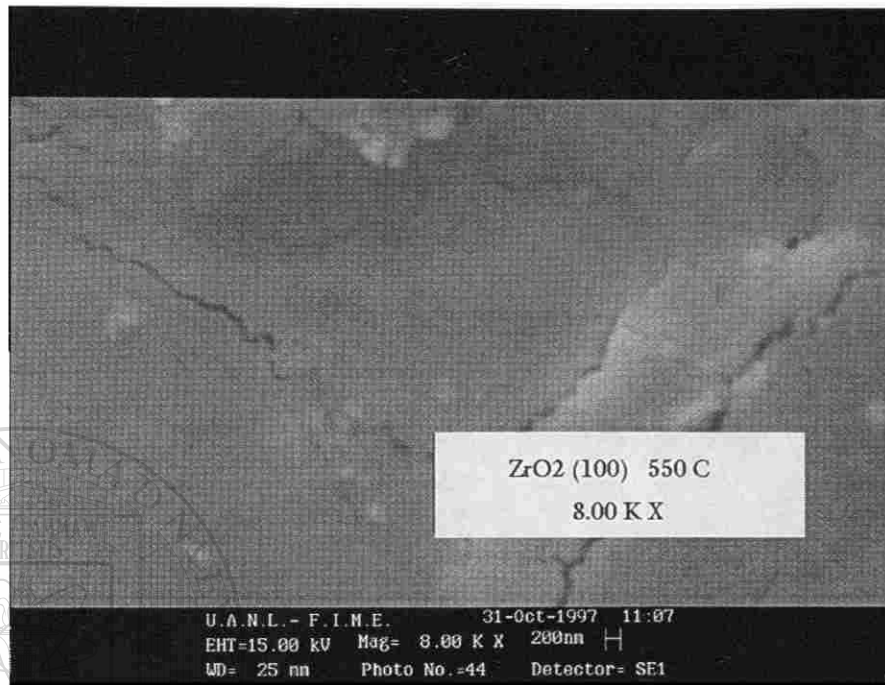


Fig. 3.6.26  $ZrO_2$  puro, fase tetragonal a 550 °C, fractura de grano (8000 X).

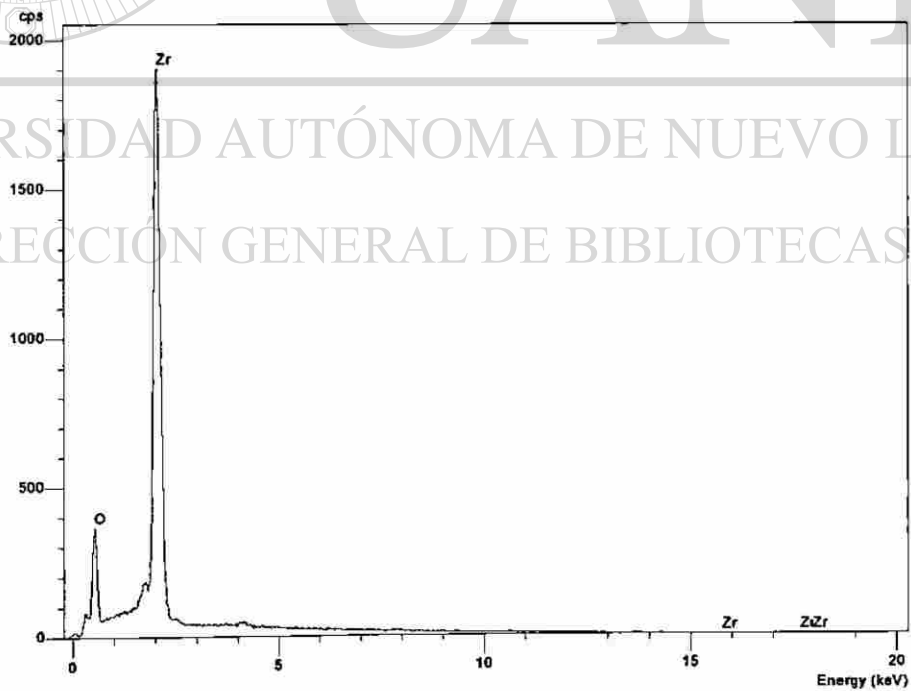


Fig. 3.6.27 Espectro EDXA de la composición  $ZrO_2$  puro.

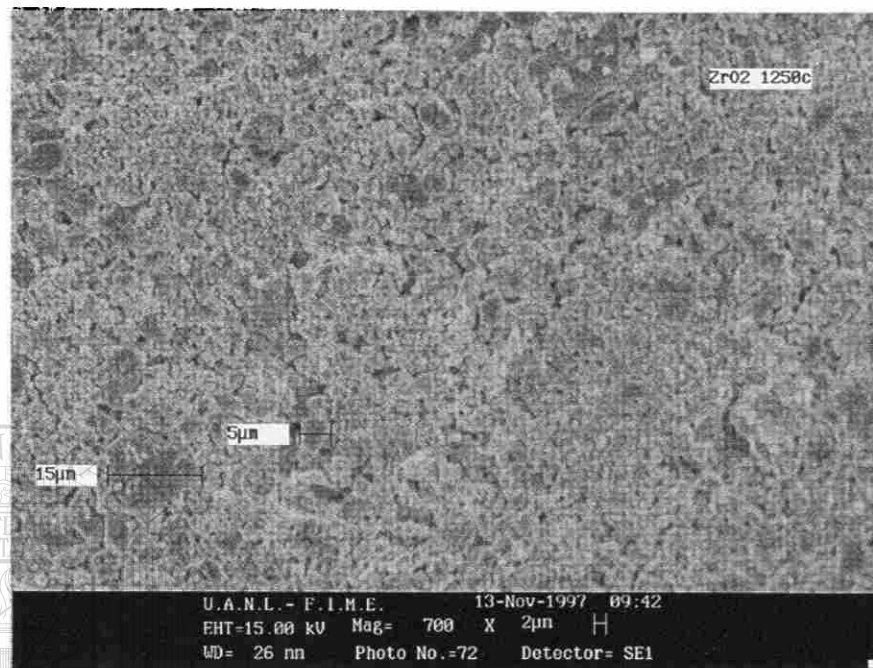


Fig. 3.6.28 ZrO<sub>2</sub> puro, fase monoclinica a 1250 °C, (700X).

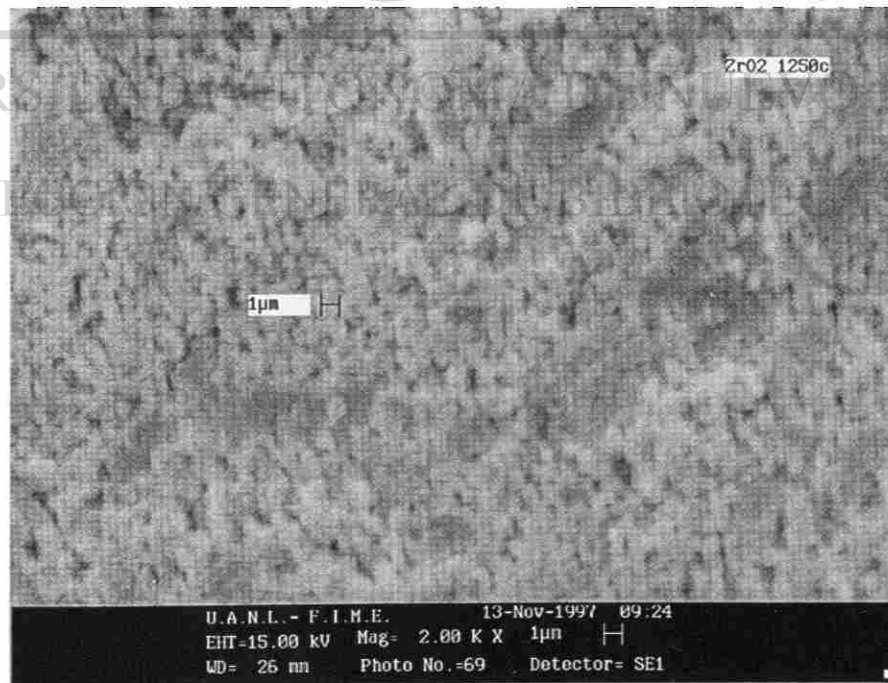


Fig. 3.6.29 ZrO<sub>2</sub> puro, fase monoclinica a 1250 °C, (2000X).

### 3.7 Discusión: Análisis del proceso de cristalización en el sistema $ZrO_2$ - $SiO_2$ .

#### 3.7.1 $SiO_2$ puro.

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.2 se construyó el diagrama de fases que muestra los procesos de cristalización entre el  $ZrO_2$  y el  $SiO_2$  (fig. 3.7.1). Tradicionalmente el  $SiO_2$  sintetizado por la técnica sol-gel es de naturaleza vítrea, ya que la estructura de red polimérica formada en el gel es muy similar al arreglo vítreo originado por procesos de fusión, por lo tanto sus propiedades son muy similares a los vidrios obtenidos por fusión de sílice<sup>(31)</sup>. El análisis realizado por rayos x (sec. 3.2), y las características físicas y morfológicas de los polvos (sec. 3.6), muestran que la fase obtenida por sol-gel es de naturaleza vítrea.

El óxido de silicio se mantiene amorfo desde la temperatura de síntesis hasta 1000 °C, intervalo de temperatura en el que se mantuvo durante seis días. Al incrementar la temperatura se inicia la cristalización de la fase cristobalita, proceso corroborado por DTA, donde se observó un pico endotérmico a 1029 °C. La fase es estable desde 1100 °C hasta 1400 °C, intervalo en el que se mantuvo durante 42 horas.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido mostraron que esta transformación origina un cambio notable en la morfología del compuesto, presentando formación de granos asociados a materiales cristalinos.



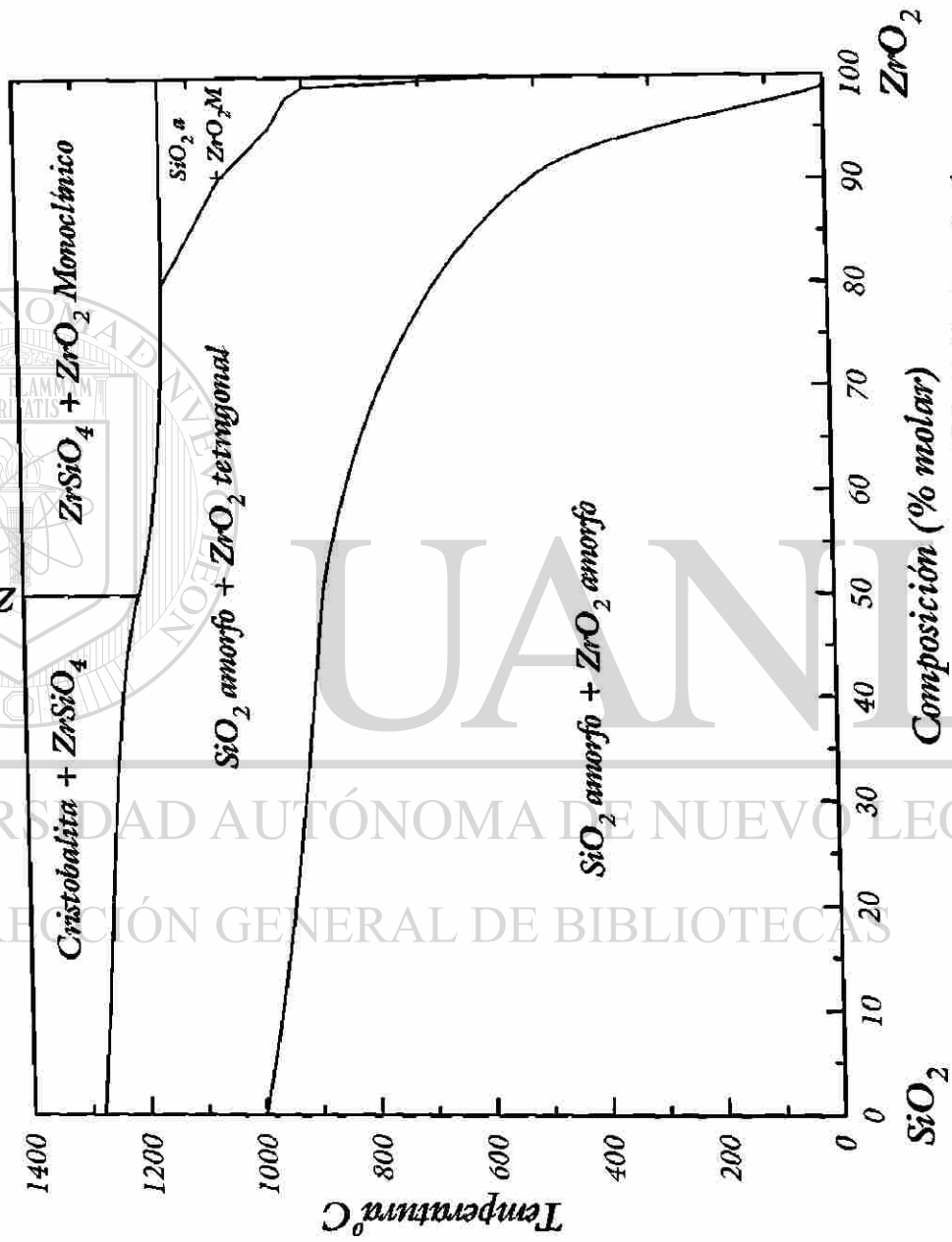


Figura 3.7.1 Diagrama de fases binario  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  sintetizado por el método de sol-gel.

### 3.7.2 ZrO<sub>2</sub> puro.

Para el óxido de zirconio puro, se observó la formación del polimorfo tetragonal del óxido de zirconio como fase cristalina única desde 100 °C hasta 600 °C, intervalo en el que se mantuvo durante un mes. Aunque termodinámicamente la fase estable a temperaturas inferiores a 1200 °C es la monoclinica<sup>(32)</sup>, las características del proceso sol-gel permitieron obtener la fase tetragonal, de naturaleza metaestable a temperaturas bajas.

Diversos autores que han sintetizado este material por distintos métodos de química suave utilizaron tiempos de hidrólisis largos, desde uno hasta varios días, y encontraron que a temperaturas inferiores de 500 °C, el óxido de zirconio se presenta inicialmente en estado amorfo, cristalizando la fase tetragonal al incrementar la temperatura<sup>(22,29,33,34,35,36)</sup>.

Esta diferencia se atribuye a la naturaleza del método de hidrólisis rápida utilizado en este trabajo; debido a que en la técnica sol-gel la estructura de los productos obtenidos depende de las velocidades relativas de los procesos de hidrólisis y condensación, los cuales a su vez, están influenciados por ciertos parámetros tales como la naturaleza del precursor, la relación molar agua/metal, el tipo de catalizador, la concentración del alcóxido y la temperatura de síntesis<sup>(37)</sup>.

Es posible que la elevada relación agua/alcóxido utilizada en este trabajo origine la nucleación de cristalitas en la solución, y/o la formación de microprecipitados atrapados dentro de la estructura del gel, favoreciendo el proceso de cristalización del ZrO<sub>2</sub> tetragonal a bajas temperaturas<sup>(38)</sup>.

Tradicionalmente, la fase tetragonal del óxido de zirconio se estabiliza a temperatura ambiente mediante un dopado con  $Y^{+3}$  (39); aunque se han desarrollado procesos de estabilización de la fase tetragonal sin dopar utilizando métodos de química suave. El mecanismo de estabilización, ha sido propuesto por Xu<sup>(34)</sup> y otros autores<sup>(21)</sup>, y está relacionado con el exceso de energía libre superficial que presentan las partículas obtenidas.

Los métodos de química suave permiten la obtención de partículas del orden de nanómetros; en el caso particular del óxido de zirconio las condiciones ambientales de síntesis y el tamaño de partícula pequeño originan que el exceso de energía libre superficial de las partículas sea mucho mayor para la fase monoclinica que para la fase tetragonal; de manera tal, que la fase monoclinica es inestable a bajas temperaturas y favorece la formación de la fase tetragonal. Este fenómeno ocurre debido a que la fase monoclinica presenta un volumen mayor, aproximadamente en un 3 a 5 %, que la fase tetragonal.

Los resultados del análisis térmico diferencial no mostraron picos asociados al proceso de cristalización de la fase tetragonal, indicando que esta fase se obtiene desde la temperatura de síntesis (100 °C); el análisis termogravimétrico mostró que la eliminación de solventes y materiales orgánicos se lleva a cabo totalmente a temperaturas cercanas a 600 °C, consideración que hay que tomar en cuenta al analizar los difractogramas de las muestras tratadas a menores temperaturas.

La fase tetragonal obtenida en este trabajo no corresponde con los parámetros de celda reportados del polimorfo tetragonal del óxido de zirconio<sup>(24)</sup>, el cual solamente es estable a temperaturas elevadas, de 1200 °C a 2300 °C<sup>(40)</sup>. Sin embargo, fue posible refinar los parámetros de la celda, utilizando como referencia los del zirconio tetragonal estabilizado con itrio<sup>(27)</sup>.

A temperaturas mayores de 600 °C, inicia la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica, la cual se lleva a cabo en forma total a una temperatura aproximada de 1100 °C. Esta transformación polimórfica se favorece al incrementar la temperatura; ya que inicia un proceso de sinterización originando la densificación del producto y el crecimiento de granos, y por lo tanto, disminuye la cantidad de energía libre superficial del sistema y favorece la existencia de la fase monoclinica, que es la única fase cristalina hasta la temperatura máxima de análisis (1400 °C)<sup>(41)</sup>.

El análisis DTA no muestra una clara definición sobre el proceso de transformación del polimorfo tetragonal al monoclinico, lo cual sugiere que se trata de un proceso que ocurre de forma lenta en este intervalo de temperatura. El análisis SEM mostró que este proceso se acompaña de un cambio en la distribución del tamaño y morfología de las partículas (sección 3.6).

### 3.7.3 Zona de coexistencia de las fases ZrO<sub>2</sub> amorfo y SiO<sub>2</sub> amorfo.

El rango de estabilidad de esta zona se muestra claramente en la fig. 3.7.1. En este intervalo de composición y temperatura, los patrones de rayos x analizados no muestran ningún máximo de reflexión. La morfología es característica de los materiales vítreos, y muy similar a la observada en el sílice puro. Los resultados indican que las composiciones con mayor contenido de óxido de silicio presentan un mayor intervalo de estabilidad de las fases amorfas.

Es conocida la coexistencia de estas dos fases amorfas, o vítreas, en el sistema  $ZrO_2-SiO_2$  con un contenido máximo de un 50 % de óxido de zirconio<sup>(18,19,20,21)</sup>; sin embargo, en este trabajo se determinó que la región vítrea se extiende hasta un 90 % de óxido de zirconio. Se ha demostrado que en estas composiciones amorfas el zirconio no forma enlaces Si-O-Zr dentro de la estructura vítrea, sino que se encuentra en sitios intersticiales dentro de la misma<sup>(18)</sup>.

Dado que, en el caso del óxido de zirconio puro no se observó la fase amorfa, es posible que la formación de esta zona de coexistencia de fases vítreas se genere debido a la alteración, originada por la adición del óxido de silicio, de los procesos que controlan la cristalización. Los dos mecanismos principales que gobiernan el fenómeno de la cristalización son: el proceso de nucleación, y el proceso de crecimiento de los cristales o aglomeración sucesiva de los precursores hasta formar un cristal<sup>(42)</sup>.

La nucleación de pequeños precursores a partir de los cuales se generan los cristales, requiere que se produzca una acumulación local de cierto número de moléculas en un momento y con una concentración determinada; por lo tanto, este proceso se ve afectado por las condiciones de composición y temperatura del sistema. En este estudio, el fenómeno de nucleación se lleva a cabo durante el proceso de síntesis, específicamente durante las etapas de hidrólisis y condensación; por lo que, al variar las condiciones de síntesis y al incluir el alcóxido de silicio, se altera el mecanismo de generación de precursores de cristales. La adición del alcóxido de silicio, debido a su naturaleza, modifica las velocidades relativas de hidrólisis y condensación, ejerciendo un efecto inhibitorio en la nucleación de cristales de la fase tetragonal del óxido de zirconio y permitiendo la formación de la fase amorfa<sup>(43)</sup>.

Durante el proceso de cristalización, los núcleos formados sufren procesos de deposición sucesiva de material hasta formar cristales, este proceso depende en gran medida de la facilidad de los constituyentes químicos para transportarse dentro del sistema y depositarse sobre el cristal en desarrollo<sup>(42)</sup>.

La presencia del óxido de silicio en la matriz cerámica, impide que el proceso de crecimiento de los cristales se lleve a cabo libremente, actuando como una “barrera” mecánica que se opone a la difusión, agregación y posterior crecimiento cristalino de los núcleos de zirconio. En las composiciones con alto contenido de silicio, la pequeña cantidad de núcleos de óxido de zirconio formados, se encuentra dispersa en la matriz, estadísticamente alejados unos de otros; en estas condiciones es necesario aplicar una mayor cantidad de energía para provocar la cristalización.

Sin embargo, en composiciones con alto contenido de zirconio, existe una mayor proporción de núcleos, con mayor facilidad para agruparse y favorecer el crecimiento de los cristales; por lo que, el intervalo de estabilidad térmica de la fase amorfa es menor. Composiciones con una concentración de óxido de silicio menor al 6 % y la fase pura del óxido de zirconio, no presentan esta zona de coexistencia de fases amorfas, observándose solamente la cristalización del óxido de zirconio tetragonal.

Los análisis termodiferenciales mostraron que las temperaturas de cristalización son elevadas, en las composiciones con mayor contenido de óxido de silicio, confirmando la existencia de una correlación directa entre la composición y la temperatura de cristalización.

### 3.7.4 Zona de coexistencia de las fases tetragonal y SiO<sub>2</sub> amorfo.

Con el incremento de la temperatura se observa la cristalización de la fase tetragonal de óxido de zirconio, la cual coexiste con el óxido de silicio amorfo (fig.3.7.1). El límite superior de estabilidad térmica de esta zona de coexistencia se encuentra en el rango de 1000 °C a 1200 °C, dependiendo de la concentración de sílice. Es importante remarcar el contraste que se presenta en la temperatura superior de estabilidad de la fase tetragonal, entre las composiciones con un 95 y 98% de óxido de zirconio, cuya temperatura es de 1000 °C, con la del óxido de zirconio puro, que es de 600 °C. Este fenómeno indica que la adición de pequeñas cantidades de óxido de silicio incrementan considerablemente la temperatura límite de estabilidad de la fase tetragonal.

El proceso de estabilización térmica de esta fase, al igual que en el caso de la zona de coexistencia de fases amorfas, está determinada por la influencia ejercida por el óxido de silicio presente en la matriz del compuesto. Se conoce que el proceso de transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica está acompañado de una expansión de volumen de un 3 a un 5 %, entonces, si se dispersan micropartículas de la fase tetragonal dentro de la matriz de otro material, el proceso de transformación a la fase monoclinica, se ve restringido por el efecto de compresión ejercido por la matriz sobre las partículas de zirconio, “congelando” la fase tetragonal dentro de la matriz<sup>(44)</sup>.

En este estudio, la matriz de óxido de silicio, además de que impide el proceso de crecimiento de grano entre las partículas, ejerce un efecto de compresión sobre las mismas estabilizando la fase tetragonal. Las composiciones que contienen una gran cantidad de sílice (50 a 80 %) se ajustan perfectamente a

este modelo, observándose que al disminuir la concentración de  $ZrO_2$ , la fase tetragonal se encuentra estable a temperaturas más elevadas; resultados que fueron corroborados por análisis térmico diferencial.

Las micrografías realizadas en esta zona, son ligeramente similares a las observadas en zonas amorfas, sin embargo se puede observar un cierto grado de cristalinidad, sugerido por características como facetas ligeramente irregulares y la presencia de bordes suaves en los granos, por lo que podemos considerar que las composiciones se encuentran en un estado de transición entre un material cristalino y uno vítreo.

### 3.7.5 Zona de coexistencia de las fases $ZrO_2$ monoclinico y $SiO_2$ amorfo.

En las composiciones con un contenido de óxido de silicio menor al 20 % se presentó una zona de coexistencia de la fase monoclinica del óxido de zirconio y el óxido de silicio amorfo, en el intervalo desde 1000 °C hasta 1200 °C. Aunque por difracción de rayos x se observan trazas del polimorfo tetragonal del óxido de zirconio, al aumentar el tiempo del tratamiento térmico de 14 a 42 horas, esta fase casi desaparece, por lo que podemos considerar que en esta zona la fase estable es la monoclinica (fig. 3.7.1).

La coexistencia de estas fases, en este intervalo de composiciones y temperaturas, se puede atribuir al proceso de crecimiento de las partículas de óxido de zirconio más allá del tamaño crítico de estabilidad de la fase tetragonal, favoreciendo la transformación monoclinica.



Es importante mencionar que en todas las zonas donde coexiste el óxido de silicio amorfo con el óxido de zirconio tetragonal o monoclinico, la temperatura superior de estabilidad de la fase amorfa del  $\text{SiO}_2$  es hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$  mayor que observada en el óxido de silicio puro ( $1030\text{ }^\circ\text{C}$ ), sugiriendo que la presencia de óxido de zirconio favorece la estabilidad térmica de la fase amorfa.

### 3.7.6 Zona de formación de silicato de zirconio ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

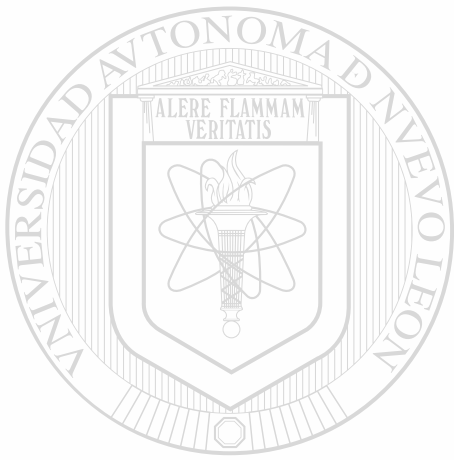
El análisis de rayos x muestra que en todas las composiciones del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , la formación del silicato de zirconio inicia desde  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , dependiendo de la composición. Esta zona se divide en dos regiones, separadas por la línea que pertenece a la composición  $\text{ZrO}_2(50)\text{ SiO}_2(50)$ , correspondiente a la estequiometría del silicato de zirconio,  $\text{ZrSiO}_4$ .

La reacción de formación del silicato de zirconio puro, por métodos cerámicos tradicionales, se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , generalmente es necesario utilizar ciertos mineralizantes para disminuir la temperatura de síntesis<sup>(11)</sup>. En este trabajo, el tamaño de partícula pequeño y la mezcla de los reactivos a nivel molecular, permitieron que se llevara a cabo la reacción de formación del silicato de zirconio a temperaturas más bajas ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), observándose que el estado amorfo del óxido de silicio favorece el incremento de la velocidad de la reacción.

Por el método de síntesis sol-gel, la reacción de formación del zircón inicia a temperaturas cercanas a 1200 °C; sin embargo, a esta temperatura la velocidad de reacción es lenta y por lo tanto, sería necesario una mayor cantidad de tiempo para que finalice la reacción (más de 4 días); para acelerar el proceso el zircon se obtuvo a 1300 °C por un período de 50 horas. Durante el estudio de esta síntesis, se observó que si se eleva rápidamente la temperatura de 1000 °C a 1200 °C, el óxido de silicio amorfo se transforma a cristobalita antes de reaccionar con el óxido de zirconio. La formación de esta fase cristalina tiene un efecto negativo en la formación del silicato de zirconio, disminuyendo drásticamente la velocidad de reacción, originando de esta forma, tiempos de síntesis largos; ya que es necesario aplicar una mayor cantidad de energía para romper los enlaces de las fases cristalinas y permitir la formación de un nuevo compuesto.

En el rango de composiciones con un contenido mayor al 50 % de óxido de silicio, se obtiene una zona de estabilidad entre el silicato de zirconio y la cristobalita, aunque los difractogramas mostraron trazas de óxido de zirconio tetragonal y monoclinico, estas tienden a desaparecer al incrementar el tiempo de reacción.

En las composiciones con un contenido de óxido de zirconio mayor al 50 % coexisten el silicato de zirconio y la fase monoclinica del óxido de zirconio. Las temperaturas de reacción son ligeramente menores que en las composiciones ricas en óxido de silicio, por lo que se puede considerar que a mayor concentración de óxido de zirconio se favorece la reacción de formación del  $ZrSiO_4$ .



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ***4. CONCLUSIONES***

#### 4. Conclusiones.

En este trabajo de tesis se estudió el diagrama de fases binario  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sintetizado por el método de sol-gel, determinando el proceso de cristalización, regiones de coexistencia de fases, estabilidad térmica y de transformación en todo el intervalo de composiciones. A partir de los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

1.- La región de coexistencia de fases amorfas se presenta en un intervalo de composición hasta del 90 % de óxido de zirconio, observándose que el rango de estabilidad térmica se incrementa con el aumento de la proporción de  $\text{SiO}_2$  presente.

2.- En todo el intervalo de composiciones, la cristalización inicia con la fase tetragonal de óxido de zirconio. La temperatura de cristalización disminuye al incrementarse el contenido de óxido de zirconio, hasta 100 °C con 98 % de  $\text{ZrO}_2$ .

3.- Los parámetros de celda de la fase tetragonal del óxido de zirconio sintetizada son similares a los del óxido de zirconio tetragonal estabilizado con óxido de ytiro (3 % molar).

4.- La estabilidad de la fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  aumenta drásticamente al adicionar pequeñas cantidades de óxido de silicio.

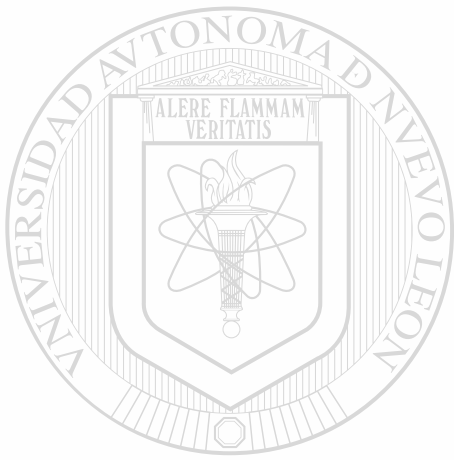
5.- En el rango de composiciones con un contenido mayor de 80 % de óxido de zirconio, se presenta una zona de coexistencia de la fase monoclinica de  $ZrO_2$  con el óxido de silicio amorfo, indicando la transformación polimórfica del óxido de zirconio tetragonal.

6.- En la composición estequiométrica  $ZrSiO_4$ , la reacción de formación se inicia a temperaturas cercanas a 1200 °C , mucho menores que la requerida al utilizar el método cerámico tradicional sin el uso de mineralizantes.

7.- El cambio de la morfología con respecto a la variación de la temperatura muestra que, en la región de fases amorfas los granos presentan propiedades vítreas; en la zona de silicato de zirconio poseen características atribuidas a la cristalinidad de los compuestos y al proceso de investigación.

8.- Los espectros EDXA mostraron que en todos los casos se trata de composiciones puras y homogéneas.

9.- La composición que presentó un mayor valor de área superficial, fue el óxido de silicio puro.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## ***5. BIBLIOGRAFÍA***

## 5. Bibliografía.

- 1.- Sakurai, C.; Fuki, T.; *Hydrolysis method for preparing zirconia fibers*; American Ceramic Society Bulletin; vol:70; no. 4; pp. 673-674; (1991).
- 2.- Meuret, B.L.; Catuara, C.M.; Mahloudji, A.M.; Lin, C.T.; *Evidence of hexa-coordination CcP immobilized in sol-gel glass*; Better Ceramics through Chemistry VI; pp. 249-255; (1994).
- 3.- Brinker, Jeffrey; Scherer, George ; *Sol-Gel Science*; Academic Press; (1985).
- 4.- Pierre, Alain; *Sol-Gel processing of ceamics powders*; Ceramic Bulletin; vol:70; no. 8; pp. 1281-1288; (1991).
- 5.-Durán, A; *Sol-Gel: Un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química)*; Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio; vol:25; no. 6; pp. 395-405; (1986).
- 6.- Villegas Broncano, M.A.; Fernández Navarro, José Ma.; *Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel*; Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio; vol:26; no. 2; pp. 99-108; (1987).
- 7.- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron publication No 113; (1986).

8.- Suyama, Ryuji; Toshifumi, Ashida; Kume, Shoichi; *Synthesis of the orthorhombic phase of ZrO<sub>2</sub>*; Communications of the American Ceramic Society; vol.67; no. 12; pp. C-314-C-315; (1996).

9.- Fernández Navarro, José Ma.; *El Vidrio; Constitución, Fabricación, Propiedades*; Coeditado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Instituto de Cerámica y Vidrio; 1ª edición; pp. 435-438; Madrid (1985).

10.- Levin, Ernest; Robbins, Carl; McMurdie, Howard; *Phase diagrams for ceramists volume II*; figure 2400, p. 110, Published by the American Ceramic Society; (1969).

11.- Buttermann, William; Foster, Wilfrid; *Zircon stability and the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> phase diagram*; American mineralogist; vol. 52; (1967).

12.- Sato, Shimio; Murakata, Tadahiro; Suzuki, Tohru; Ohgawara, Takashi; *Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives*; Journal of Materials Science; no. 25; pp. 4480-4885; (1990).

13.- Chu, L.; Tejedor-Tejedor, M.I.; Anderson, M.A.; *Microporous silica gels from alkylsilicate-water two phase hydrolysis*; Better Ceramics through Chemistry VI; Editado por Materials Research Society, pp. 855-860, (1994).

14.- Moon, Young Tae; Kim, Do Kyung; Kim, Chong Hee; *Preparation of monodisperse ZrO<sub>2</sub> by the microwave heating of zirconyl chloride solutions*; Journal of American Ceramic Society; vol:78, no.4; 1103-1106; (1995).



15.- Moon, Young Tae; Kim, Do Kyung; Kim, Chong Hee; *Preparation of monodisperse and spherical zirconia powders by heating of alcohol-aqueous salt solutions*; Journal of American Ceramic Society; vol:78, no. 10; 2690-2694; (1995).

16.- Déchamps, Michel; *Structure of zirconia prepared by homogeneous precipitation*; Journal of American Ceramic Society; vol:78, no.11; 2873-2880; (1995).

17.- Gutzov, Stoyan; Ponahlo, Johann; Lengauer, Christian; Beran, Anton; *Phase characterization of precipitated zirconia*; Journal of American Ceramic Society; vol:77, no.6; 1649-1652; (1994).

18.- Nogami, Masayuki; *Glass preparation of the  $ZrO_2-SiO_2$  system by the Sol-Gel process from metal alkoxides*; Journal of Non-crystalline Solids; vol:69; pp. 415-423; (1985).

19.- Dal Maschio, Roberto., Filiponi, Marco., Sorarú, Gian D., Carturan, Giovanni; *Tensile strength of  $SiO_2-ZrO_2$  fibers prepared by the Sol-Gel method: Effects of preparation artifacts and thermal treatments*; Ceramic Bulletin; vol:71 No.2; pp. 204-212; (1992).

20.- Salvado, Miranda., Fernández Navarro, José Ma.; *Characterization of  $ZrO_2-SiO_2$  glasses prepared with silicium and zirconium alkoxides*; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; vol. 7; no. 31-C; (1992).

21.- Andrianainarivelo, Mahandrimanana., Corriu, Robert., Leclerq, Dominique., Mutin, Hubert., Vioux., Andre; *Mixed oxides  $SiO_2-ZrO_2$  and  $SiO_2-TiO_2$  by an non-hydrolytic Sol-Gel route*; Journal of Materials Chemistry; vol. 6 no. 10; pp. 1665-1671; (1996).

- 22.- Jin Suh, Dang., Park, Tae-Jin; *Sol-Gel strategies for pore size control of high surface area transition-metal oxide aerogels*; Chem. Mat.; vol:8; pp. 509-513; (1996).
- 23.- Ficha No. 39-1425 del JCPDS-ICDD, Nat. Bur. Stand. (USA), ICDD Grant-in-Aid, (1988).
- 24.- Ficha No. 17-923 del JCPDS-ICDD, U.S. Bureau of Mines, Open file Report.
- 25.- Ficha No. 6-266 del JCPDS-ICDD, Nat. Bur. Stand. (USA), Circ. 539, 4 68 (1955).
- 26.- Ficha No. 37-1484 del JCPDS-ICDD, Powder Diffraction, 1 275 (1986)
- 27.- Martin., U., Boysen, H., Frey, F.; *Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 °K*; Acta Crystallographyca; vol. B no. 49; pp. 403-413; (1993).
- 28.- Hua, D.W.; Anderson, S. Haereid; Smith, D.M.; Beaucage, G.; *Pore morphology study of silica aerogels*; Better Ceramics through Chemistry VI; Editado por Materials Research Society, pp. 985-990, (1994).
- 29.- Fegley, Bruce., White, Paul., Bowen, Kent; *Processing and characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y-doped ZrO<sub>2</sub> powders*; Ceramic Bulletin; vol. 64 no. 8; pp. 1115-1120; (1985).

30.- Fernández Navarro, José Ma.; *El Vidrio; Constitución, Fabricación, Propiedades*; Coeditado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Instituto de Cerámica y Vidrio; 1ª edición; pp. 435-438; Madrid (1985).

31.- Fernández Navarro, José Ma.; *El Vidrio; Constitución, Fabricación, Propiedades*; Coeditado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Instituto de Cerámica y Vidrio; 1ª edición; pp. 322-329; Madrid (1985).

32.- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron publication No 113; p.12; (1986).

33.- Vallet-Regí, M., Nicolopoulos, S., Román, J., Martínez, J.L., González-Cabret, J.M.; *Structural characterization of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by aerosol pyrolysis*; Journal of Materials Chemistry; vol. 7 no. 6; pp. 1017-1022; (1997).

34.- Xu, Qunyin., Anderson, Marc; *Sol-Gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: Preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels*; Journal of American Ceramic Society; vol. 77 no. 7; pp. 1939-1945; (1994).

35.- Gulino, Antonino., Egdell, Russell., Fragala, Ignazio; *Low temperature stabilisation of tetragonal zirconia by antimony*; Journal of Materials Chemistry; vol.6 no. 11; pp. 1805-1809; (1996).

36.- Gulino, Antonino., Egdell, Russell., Baratta, Giuseppe., Compagnini, Giuseppe., Fragala, Ignazio; *Surface segregation and effect of mechanical stress on Sb-stabilised tetragonal zirconia*.

37.- Brinker, Jeffrey; Scherer, George ; *Sol-Gel Sciencie*; pp. 49; Academic Press; (1985).

38.- Brinker, Jeffrey; Scherer, George ; *Sol-Gel Sciencie*; pp. 36; Academic Press; (1985).

39.- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron publication No 113; p.23-24; (1986).

40.- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron publication No 113; p.13; (1986).

41.- Kingery, W.D. ; Bowen, H.K. ; Uhlmann, D.R. ; *Introduction to ceramics*; second edition; pp. 448-513.; John Wiley and Sons; (1976).

42.- Fernández Navarro, José Ma.; *El Vidrio; Constitución, Fabricación, Propiedades*; Coeditado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Instituto de Cerámica y Vidrio; 1ª edición; pp. 114-120; Madrid (1985).

43.- Brinker, Jeffrey; Scherer, George ; *Sol-Gel Sciencie*; pp. 108-112; Academic Press; (1985).

44.- Stevens, R.; *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron publication No 113; p.18; (1986).

