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. [1,2]

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 [3,4,5,6]. Los óxidos cerámicos como el SiO_2 y el 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[7].

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, monoclínico, tetragonal y cúbico, además se ha demostrado la existencia de una fase ortorrómbica estable a altas presiones[8].

La fase monoclínica 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 Ca^{+2}, Mg^{+2} o Y^{+3}.

b) Propiedades del SiO_2[9].

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[2].

Las principales formas polimórficas del óxido de silicio son el beta y alfa-cuarzo, la α-tridimita y la α-cristobalita. El β-cuarzo se transforma en α-cuarzo a 573 °C, el cual es estable hasta la temperatura de 867 °C, transformándose en α-tridimita. A 1470 °C ocurre la transformación a α-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[10]. Este diagrama fue estudiado por Butterman[11] 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[12,13,14,15,16,17].

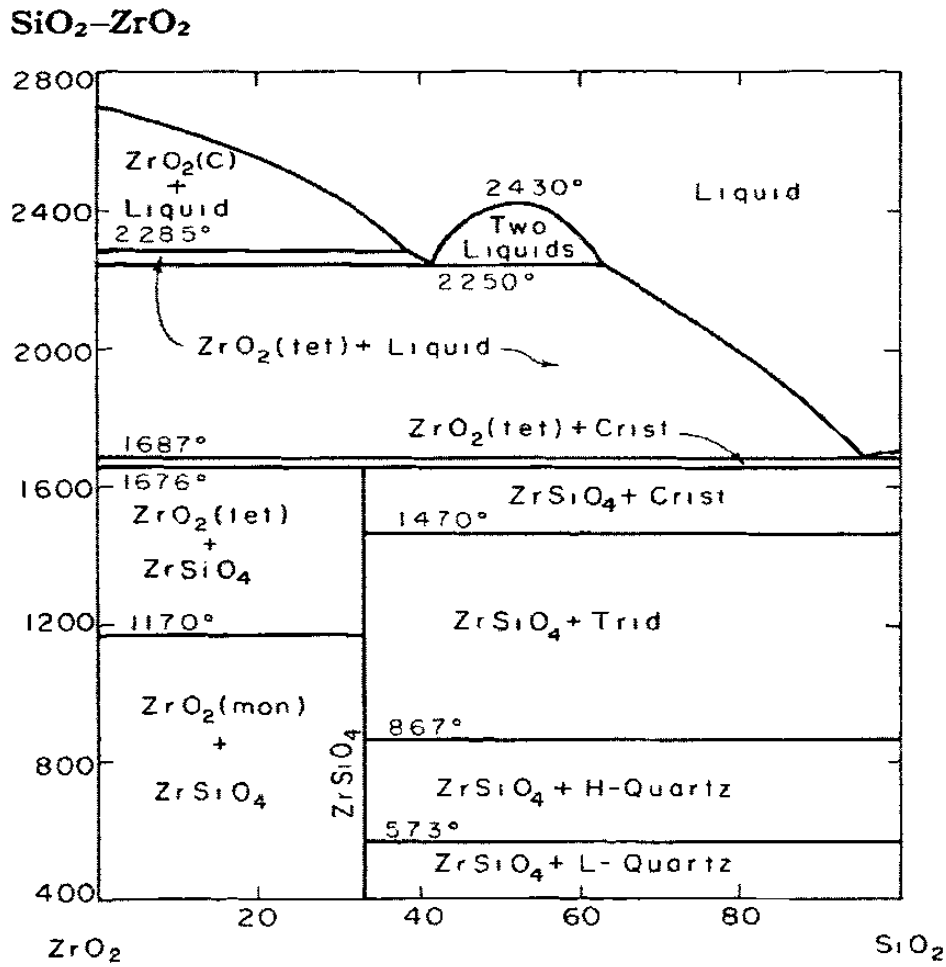

Figura 1.1 Diagrama de fases binario del sistema SiO_2-ZrO_2 determinado por Butterman y co[11].

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 enfocan al estudio del rango de formación de fases amorfas, o vidrios.

Entre otros autores que han estudiado algunas composiciones dentro del sistema SiO_2-ZrO_2, sintetizadas por la técnica sol-gel, podemos destacar a Nogami[18], quien estudió las propiedades de vidrios, en forma de capas delgadas, con un contenido desde 5 % hasta 50 % de ZrO_2 en SiO_2.

Dal Maschio y co.[19], incursionaron en la fabricación de fibras con composición ZrO_2(20) SiO_2(80), con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las mismas. Miranda y co.[20], realizaron estudios de microdureza en vidrios prensados isostáticamente, con un contenido de hasta 55 % molar de ZrO_2. Hasta la fecha, autores como Mahandrimanama[21], 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 una amplio rango de composiciones dentro del sistema ZrO_2-SiO_2, desde 20 hasta 99 %; y en el estudio del proceso 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 [3].

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 ($\cdot OCH_3$) se obtiene al retirar el ion H^+ del alcohol metílico (CH_3-OH) , un grupo etoxy ($\cdot OC_2H_5$) se obtiene al retirar el ión H^+ del alcohol etílico (C_2H_5-OH). El alcóxido más ampliamente estudiado en los procesos de sol-gel es el tetraetóxido de silicio o TEOS $Si(OC_2H_5)_4$

En el caso de precursores orgánicos, la dispersión coloidal se obtiene sometiéndolo 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:

$$Si(OR)_4 + H_2O \longrightarrow HO - Si(OR)_3 + ROH$$

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 :

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4ROH$$

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

$$(OR)_3Si\text{-}OH + HO\text{-}Si(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + H_2O$$

o:

$$(OR)_3Si\text{-}OR + HO\text{-}Si(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + ROH$$

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 cuál 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[3].

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 metódos, 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[3].

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 la 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[3].

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^-, 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[3].

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[3].

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 SiO_2-ZrO_2, sintetizado por el método de sol-gel; con enfásis 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.

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.

2.1.2 Síntesis sol-gel.

Se sintetizaron 14 muestras, utilizando la metodología sol-gel, con composición (x)ZrO_2 (1-x)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)ZrO_2 (1-x)SiO_2 sintetizadas	
1.- SiO_2 (100)	7.- ZrO_2 (90) SiO_2 (10)
2.- ZrO_2 (20) SiO_2 (80)	8.- ZrO_2 (95) SiO_2 (05)
3.- ZrO_2 (40) SiO_2 (60)	9.-ZrO_2 (98) SiO_2 (02)
4.- ZrO_2 (50) SiO_2 (50)	10.- ZrO_2 (99) SiO_2 (01)
5.- ZrO_2 (60) SiO_2 (40)	11.- ZrO_2 (100)
6.- ZrO_2 (80) SiO_2 (20)	

Para preparar estas composiciones por la técnica sol-gel, se usaron tres metodologías distintas, una para sintetizar SiO_2 puro, otra para la composición ZrO_2 puro y una tercera para la síntesis de las mezclas.

2.1.3 Síntesis de SiO_2 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[3]. 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_2.

Relaciones molares usadas para la síntesis de SiO_2 puro.	
moles H_2O / mol Si^{+4}	4
moles HNO_3 / mol Si^{+4}	7×10^{-4}
moles EtOH / mol Si^{+4}	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.

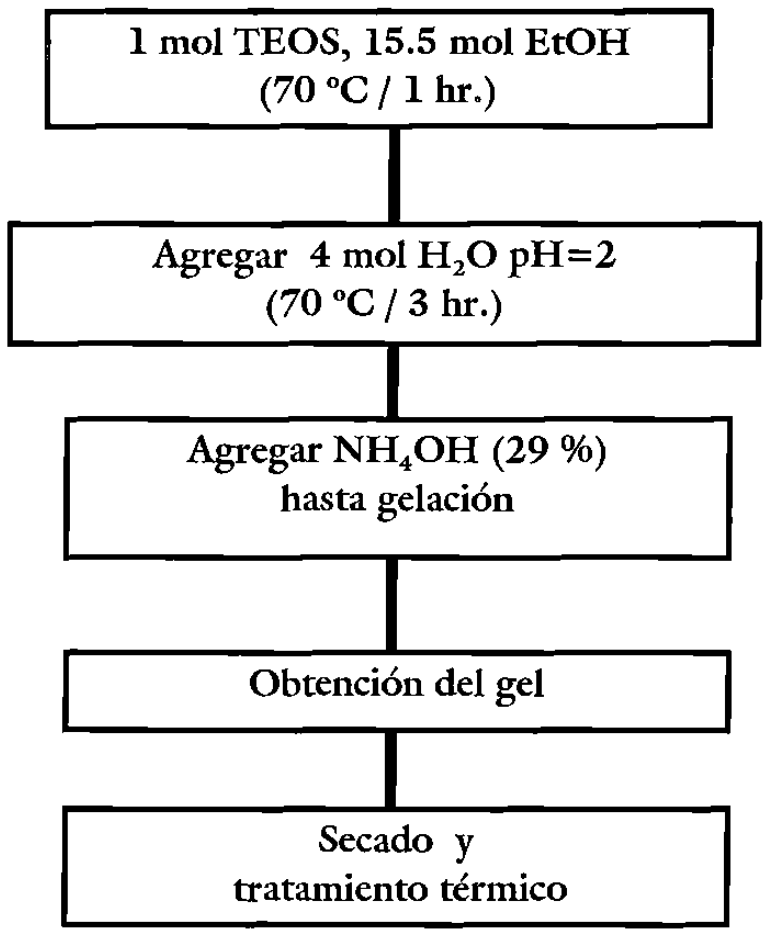

Figura 2.1 Metodología de la síntesis sol-gel del óxido de silicio puro.

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.

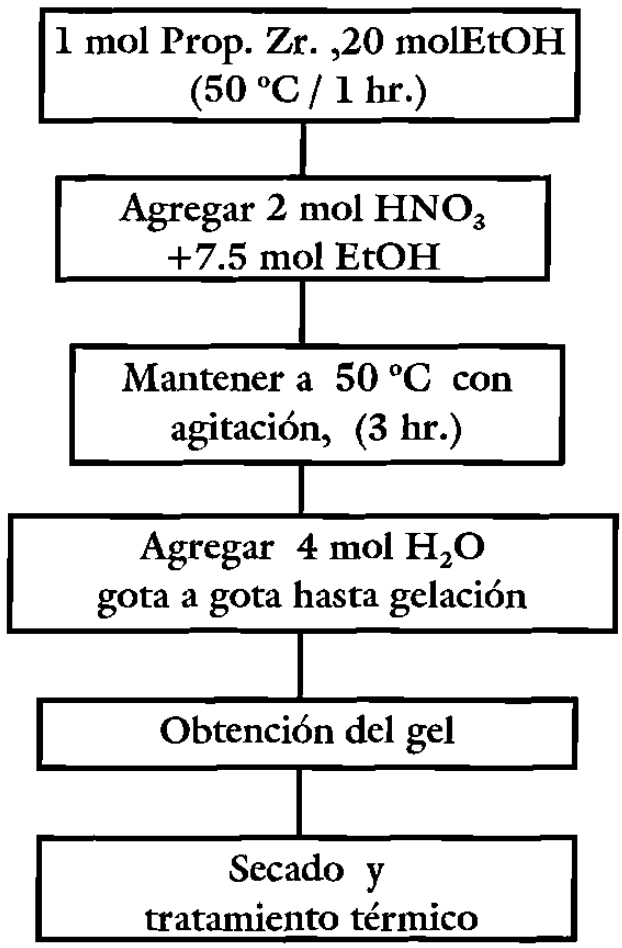

Figura 2.2 Metodología de síntesis sol-gel para el ZrO_2 puro.

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.[19], 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.[20] y Nogami[18], 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.

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 Si^{+4}	(1-x)
Moles EtOH / mol Si^{+4}	15.5
Composiciones con un contenido mayor de 20 % de óxido de silicio (70 % de hidrólisis)	
Moles H_2O / mol Si^{+4}	2.8
Moles HNO_3 / mol Si^{+4}	5×10^{-4}
Composiciones con un contenido menor de 20 % de óxido de silicio (hidrólisis total)	
Moles H_2O / mol Si^{+4}	4
Moles EtOH / mol Si^{+4}	7×10^{-4}

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 contínua. 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 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 H_2O / mol Zr^{+4}	5.2
Moles NH_4OH / mol Zr^{+4}	9×10^{-5}
Composiciones con un contenido menor de 20 % de óxido de silicio (prehidrolizado totalmente).	
Moles H_2O / mol Zr^{+4}	4
Moles NH_4OH / mol Zr^{+4}	7.2×10^{-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.

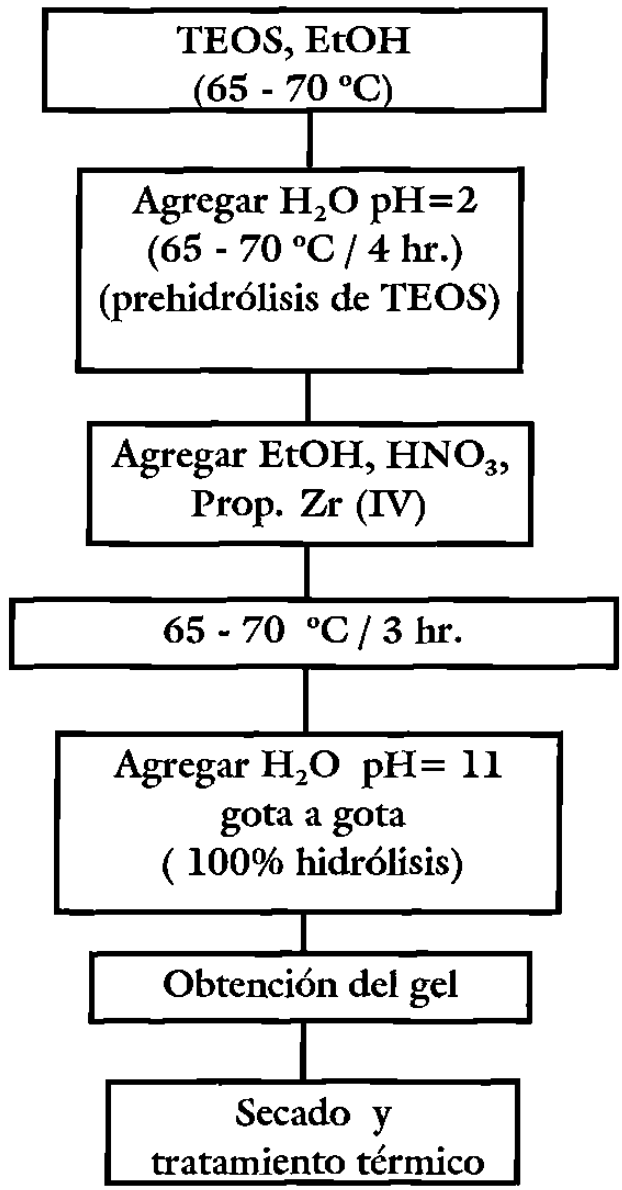

Figura 2.3. Metodología sol-gel utilizada en la síntesis de mezclas ZrO_2-SiO_2.

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 inicio 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 (Al_2O_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 CuKα de longitud de onda λ= 1.5418 Å. 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° a 110° 2θ, 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 2θ (20° a 110°), 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 CuKα 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.

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.