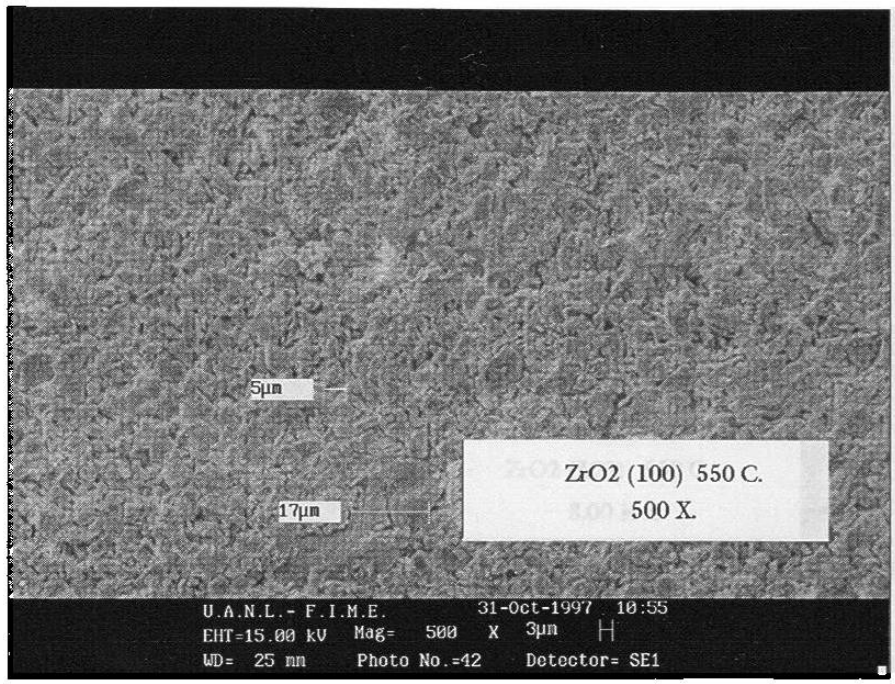

Fig. 3.6.24 ZrO_2 puro, fase tetragonal, tratado a 550 °C (500X).

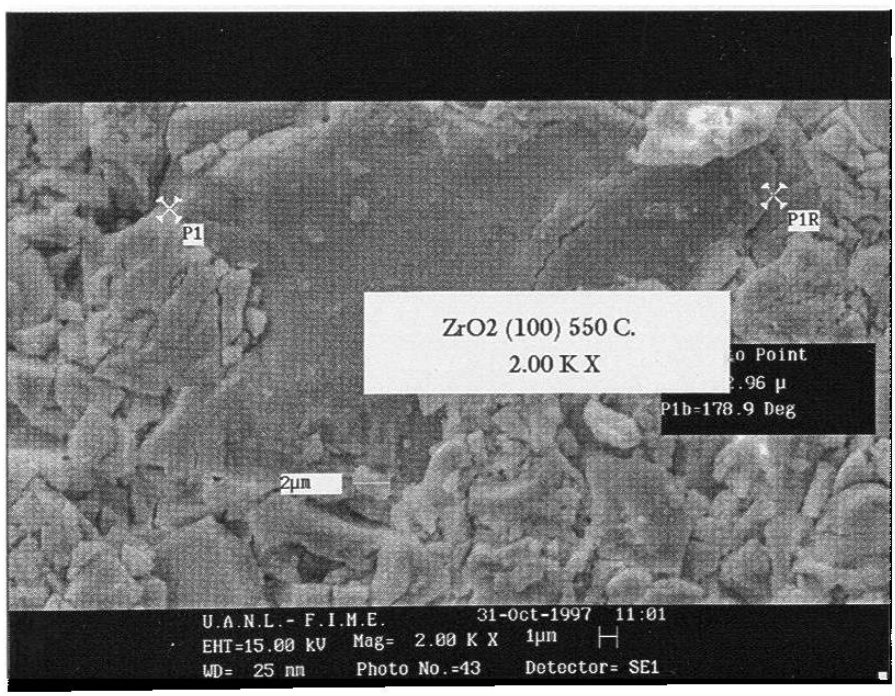

Fig. 3.6.25 ZrO_2 puro, fase tetragonal, tratado a 550 °C (2000 X).

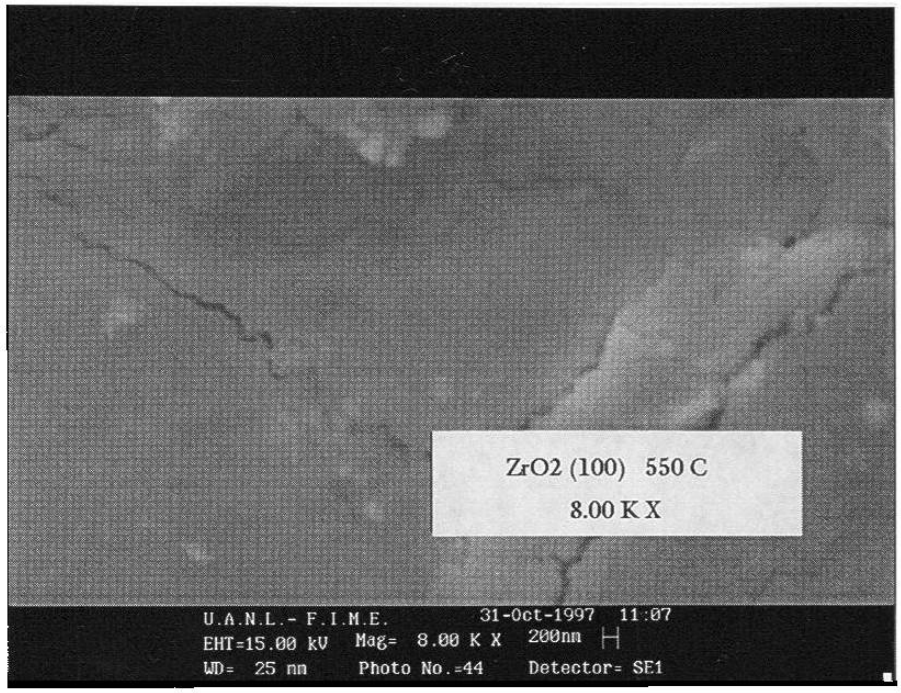

Fig. 3.6.26 ZrO_2 puro, fase tetragonal a 550 °C, fractura de grano (8000 X).

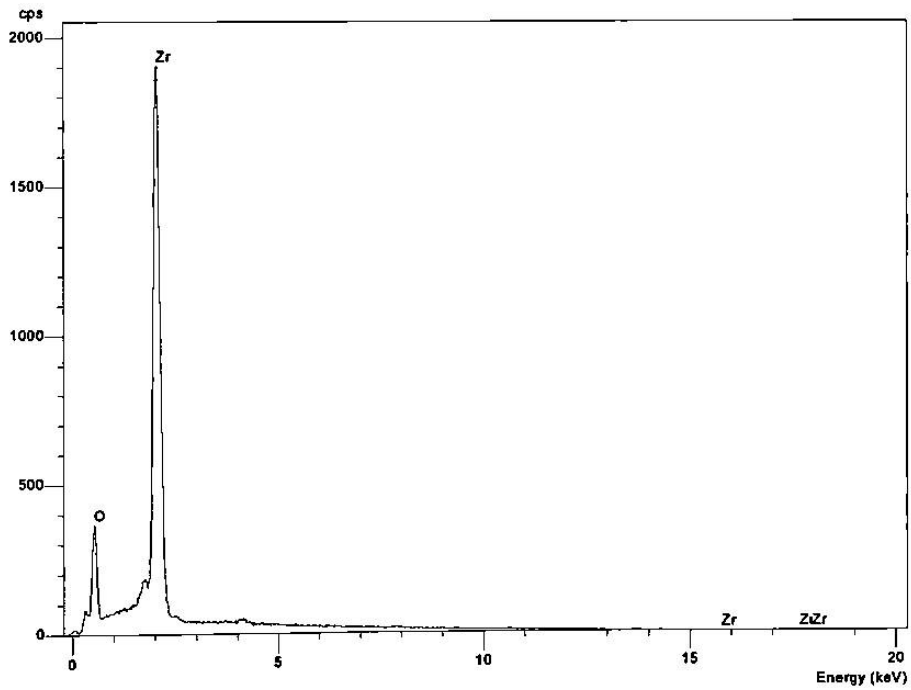

Fig. 3.6.27 Espectro EDXA de la composición ZrO_2 puro.

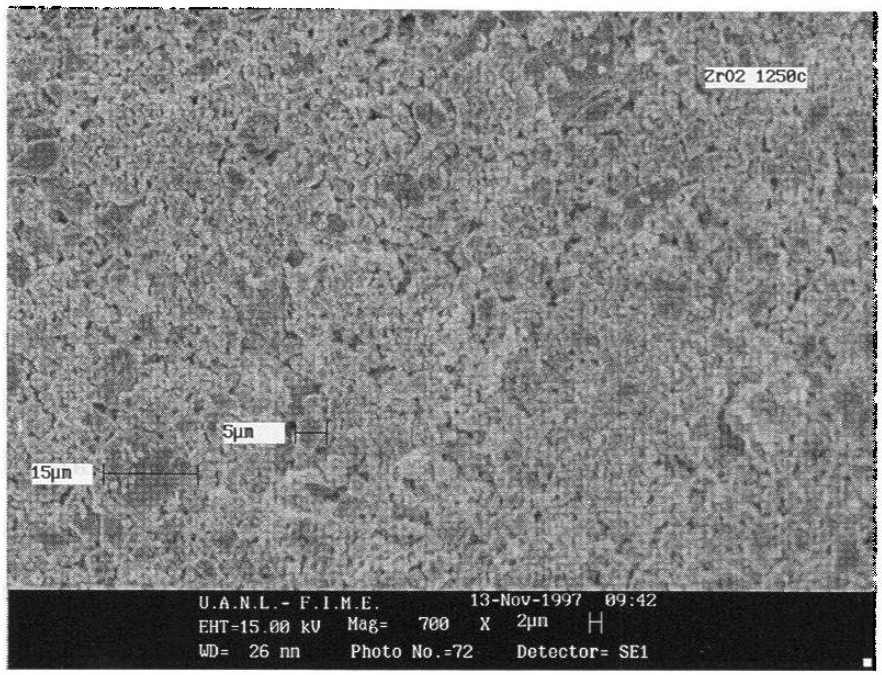

Fig. 3.6.28 ZrO_2 puro, fase monoclínica a 1250 °C, (700X).

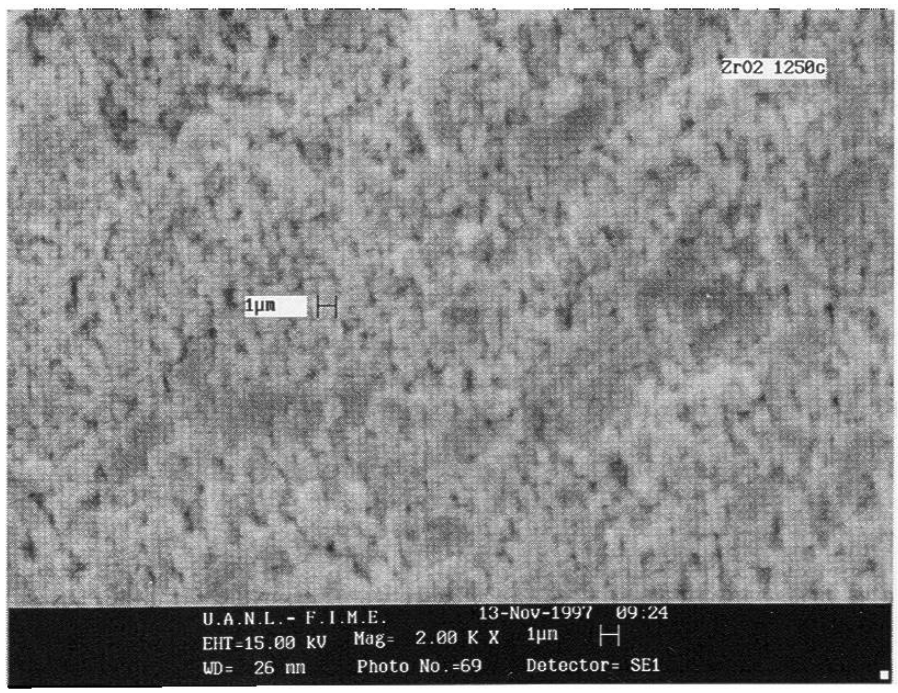

Fig. 3.6.29 ZrO_2 puro, fase monoclínica a 1250 °C, (2000X).

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[31]. 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.

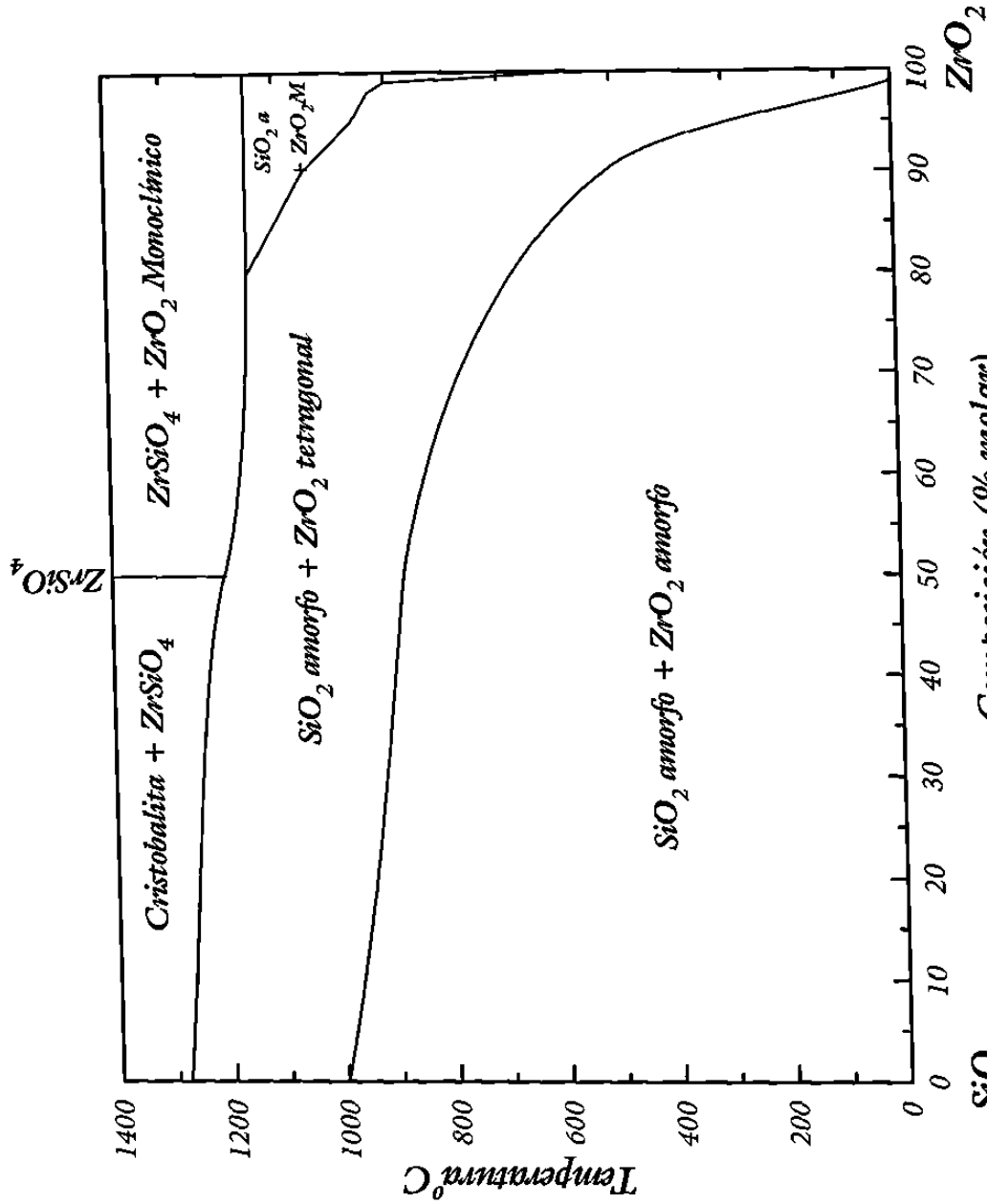

Figura 3.7.1 Diagrama de fases binario SiO_2-ZrO_2 sintetizado por el método de sol-gel.

3.7.2 ZrO_2 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 monoclínica[32], 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[22,29,33,34,35,36].

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[37].

Es posible que la elevada relación agua/alcóxido utilizada en este trabajo origine la nucleación de cristalitos en la solución, y/o la formación de microprecipitados atrapados dentro de la estructura del gel, favoreciendo el proceso de cristalización del ZrO_2 tetragonal a bajas temperaturas[38].

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[34] y otros autores[21], 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 monoclínica que para la fase tetragonal; de manera tal, que la fase monoclínica es inestable a bajas temperaturas y favorece la formación de la fase tetragonal. Este fenómeno ocurre debido a que la fase monoclínica 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[24], el cual solamente es estable a temperaturas elevadas, de 1200 °C a 2300 °C[40]. Sin embargo, fue posible refinar los parámetros de la celda, utilizando como referencia los del zirconio tetragonal estabilizado con itrio[27].

A temperaturas mayores de 600 °C, inicia la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclínica, 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 monoclínica, que es la única fase cristalina hasta la temperatura máxima de análisis (1400 °C)[41].

El análisis DTA no muestra un clara definición sobre el proceso de transformación del polimorfo tetragonal al monoclínico, 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_2 amorfo y SiO_2 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[18,19,20,21]; 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[18].

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[42].

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 determina; 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[43].

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[42].

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_2 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 monoclínica 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 monoclínica, 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[44].

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 monoclínico 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 monoclínica 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 monoclínica (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 monoclínica.

Es importante mencionar que en todas las zonas donde coexiste el óxido de silicio amorfo con el óxido de zirconio tetragonal o monoclínico, la temperatura superior de estabilidad de la fase amorfa del SiO_2 es hasta 200 °C mayor que observada en el óxido de silicio puro (1030 °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 ($ZrSiO_4$).

El análisis de rayos x muestra que en todas las composiciones del sistema SiO_2-ZrO_2, la formación del silicato de zirconio inicia desde 1150 °C hasta 1250°C, dependiendo de la composición. Esta zona se divide en dos regiones, separadas por la línea que pertenece a la composición ZrO_2(50) SiO_2(50), correspondiente a la estequiometría del silicato de zirconio, $ZrSiO_4$.

La reacción de formación del silicato de zirconio puro, por métodos cerámicos tradicionales, se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 1600 °C, generalmente es necesario utilizar ciertos mineralizantes para disminuir la temperatura de síntesis[11]. 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 °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 monoclínico, 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 monoclínica 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 $ZrSiO_4$.