

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DEL ÓXIDO DE CIRCONIO**



DIEGO ANDRÉS CAMPO CEBALLOS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXÁCTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS
POPAYÁN
2009**

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DEL ÓXIDO DE CIRCONIO**

DIEGO ANDRÉS CAMPO CEBALLOS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Físico**

Director

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXÁCTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS
POPAYÁN
2009**

Nota de aceptación

Jorge Enrique Rodríguez Páez

Director

Sonia Gaona Jurado

Jurado

Carlos A. Rincón

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 28 de Julio de 2009

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer con toda mi alma y mi ser a mis padres Margarita Ceballos Noreña y Harold Campo Mera, de quienes siempre he recibido su amor, cariño y todo su apoyo y plena confianza. De igual forma quiero extender estos agradecimientos a mis hermanos, Mónica y Adrian, con quienes he compartido mis más emotivos momentos; también a mis abuelos, tíos y primos, por haber estado siempre brindándome todo su apoyo. Gracias a Dios por esta familia tan linda. Los quiero mucho.

Agradezco muy especialmente a Jhovanna Suárez Valdés, mi dulce y querida amiga, luchadora incansable de la vida, quien me brinda día a día todo su cariño y sabiduría. Para ella toda mi admiración ¡Te quiero mucho!

También agradezco a mis compañeros y amigos con los que compartí cada una de las etapas de mi formación universitaria.

A Jorge Enrique Rodríguez, que me brindó su confianza y sus conocimientos, su valioso tiempo y su espíritu investigativo que llevó a este trabajo a un feliz término. A él le debo mi formación como un investigador y profesional con grandes expectativas para seguir avanzando académica, humana y socialmente.

También agradezco a la Universidad del Cauca, al programa de Ingeniería Física, y a todo el personal docente del departamento de física, que con sus conocimientos y su calidad humana me brindaron las herramientas para una formación integral.

Tabla de contenido

	Pág.
RESÚMEN	16
1. INTRODUCCIÓN	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1. Aspectos generales del óxido de circonio (ZrO_2)	20
2.1.1. Características fisicoquímicas y cristalográficas del circonio y la circonia.....	21
2.1.2. Usos y aplicaciones de la circonia, ZrO_2	28
2.2. Métodos convencionales y no convencionales para la preparación de polvos de circonia.....	29
2.2.1. Descomposición en plasma.	29
2.2.2. Descomposición térmica y cloración.....	29
2.2.3. Descomposición utilizando un óxido alcalino.	30
2.2.4. Método del precursor polimérico (Pechini).....	30
2.2.5. Método de precipitación controlada	32
2.3. Métodos de procesamiento cerámico	32
2.4. Sinterización.....	34
2.5. Propiedades mecánicas de los cerámicos.....	35
2.5.1. Aspectos generales.....	35
2.5.2. Indentación Vickers.....	37
3. PROCESO EXPERIMENTAL	39
3.1. Materiales.....	39
3.2. Métodos de síntesis	40
3.2.1. El Método Pechini	40
3.2.2. Método de precipitación controlada	43
3.3. Procesamiento cerámico.....	45
3.3.1. Prensado uniaxial.....	45
3.3.2. Sinterización.....	45
3.4. Técnicas de caracterización.....	46
3.4.1. Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier FT-IR.....	46
3.4.2. Análisis térmico diferencial ATD y termogravimétrico TG	47
3.4.3. Difracción de Rayos X.....	49
3.4.3.1. El Refinamiento Rietveld.....	51
3.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión.....	55

3.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido.....	56
3.4.6. Indentación Vickers.....	57
4. SÍNTESIS DE ZrO₂ POR EL MÉTODO PECHINI.....	59
4.1. Estudio de la formación de la resina.....	59
4.2. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.....	62
4.2.1. Análisis térmico.....	62
4.2.1.1. ATD/TG del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃	62
4.2.1.2. ATD/TG del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	63
4.2.2. Espectroscopia infrarroja.....	65
4.2.2.1. Espectros de infrarrojo de los pre-calcinados obtenidos.....	65
4.2.2.2. Espectros de infrarrojo del sistema ZrO ₂ -3% Y ₂ O ₃	66
4.2.2.3. Espectros de infrarrojo del sistema ZrO ₂ -6% CaO.....	70
4.2.3. Difracción de rayos X.....	73
4.2.3.1. Difractogramas del material pre-calcinado.....	73
4.2.3.2. Difractogramas de las muestras del sistema ZrO ₂ -3% Y ₂ O ₃	73
4.2.3.3. Difractogramas de las muestras del sistema ZrO ₂ -6% CaO.....	83
4.2.4. Microscopia Electrónica.....	90
4.2.4.1. Micrografías MET de las muestras del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃	90
4.2.4.2. Micrografías MET y MEB de las muestras del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	91
5. SÍNTESIS DE ZrO₂ POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	94
5.1. Valoración potenciométrica de una solución 0.3M de oxiclورو de circonio.....	94
5.2. Valoración potenciométrica de una solución 0.1M de acetato de itrio.....	98
5.3. Valoración potenciométrica de una solución 0.3M de acetato de calcio.....	99
5.4. Estudio de la eliminación de iones de cloro presentes en la solución previa a la obtención de los polvos cerámicos.....	101
5.5. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.....	102
5.5.1. Análisis térmico.....	103
5.5.1.1. ATD/ TG del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃	103
5.5.1.2. ATD/ TG del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	104
5.5.2. Espectroscopia Infrarroja.....	106
5.5.2.1. Espectros de infrarrojo del sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	106
5.5.2.2. Espectros de infrarrojo del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	109
5.5.3. Difracción de Rayos X.....	113
5.5.3.1. Difractogramas de los polvos del sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	113
5.5.3.2. Difractogramas de los polvos del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	117
5.5.4. Microscopía electrónica.....	124
5.5.4.1. Micrografías MET de polvos cerámicos del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃	124
5.5.4.2. Micrografías MET y MEB de polvos cerámicos del sistema ZrO ₂ -6%CaO.....	125

6. PROCESAMIENTO CERÁMICO Y CARACTERIZACION MECÁNICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES	129
6.1.Conformado de piezas cerámicas	129
6.1.1.Prensado de los polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$	129
6.1.2.Prensado de los polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$	130
6.2.Sinterización de las piezas cerámicas conformadas	132
6.2.1.Sinterización de las piezas cerámicas de óxido de circonio del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$	132
6.2.2.Sinterización de las piezas cerámicas de óxido de circonio del sistema $ZrO_2-6\%CaO$	135
6.3.Caracterización mecánica de las piezas sinterizadas	138
6.3.1.Estudio del pulido de las piezas cerámicas para su posterior Indentación	138
6.3.2.Indentación Vickers	140
6.3.2.1. Ensayos de dureza en piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$	141
6.3.2.2. Ensayo de dureza en piezas de $ZrO_2-6\%CaO$	143
6.4.Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas	144
6.4.1.Microscopia electrónica de barrido	144
7. CONCLUSIONES.....	148
BIBLIOGRAFIA	150
ANEXO A	154
ANEXO B	155
ANEXO C	156
ANEXO D	157
ANEXO E	158
ANEXO F	160

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos generales de la circonia cúbica.	23
Tabla 2.3. Datos cristalográficos generales de la circonia tetragonal.....	25
Tabla 2.4. Datos cristalográficos generales de la circonia monoclinica.....	26
Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos basados en ZrO_2 , por el método Pechini.....	39
Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos basados en ZrO_2 , por el método de precipitación controlada.....	39
Tabla 3.3. Cálculos estequiométricos a partir de los precursores de los cationes de interés para sintetizar ZrO_2 tetragonal por el método Pechini.....	42
Tabla 3.4. Cálculos estequiométricos a partir de los precursores de los cationes de interés para sintetizar ZrO_2 tetragonal por el método de precipitación controlada.....	44
Tabla 4.1. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 obtenida por Pechini, y tratada a 600°C.....	77
Tabla 4.2. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 , obtenida por Pechini, y tratada a 600°C.....	77
Tabla 4.3. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.....	79
Tabla 4.4. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 , obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.....	80
Tabla 4.5. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 obtenida por Pechini, y tratada a 1000°C.....	81
Tabla 4.6. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 , obtenida por Pechini, y tratada a 1000°C.....	82
Tabla 4.7. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenida por Pechini, y tratada a 600°C.....	85
Tabla 4.8. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO, obtenida por Pechini, y tratada a 600°C.....	86
Tabla 4.9. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.....	87

Tabla 4.10. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, y tratada a $800^\circ C$	87
Tabla 4.11. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenida por Pechini, y tratada a $1000^\circ C$	88
Tabla 4.12. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenida por Pechini, y tratada a $1000^\circ C$	89
Tabla 5.1. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $1000^\circ C$	116
Tabla 5.2. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ tratada a $1000^\circ C$	116
Tabla 5.3. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $600^\circ C$	119
Tabla 5.4. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2 - 6\%CaO$ tratada a $600^\circ C$	120
Tabla 5.5. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $800^\circ C$	121
Tabla 5.6. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2 - 6\%CaO$ tratada a $800^\circ C$	121
Tabla 5.7. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $1000^\circ C$	123
Tabla 5.8. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ tratada a $1000^\circ C$	123
Tabla 6.1. Dureza Vickers de piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 2 horas a diferentes temperaturas.	141
Tabla 6.2. Dureza Vickers de piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 4 horas a $1300^\circ C$	142
Tabla 6.3. Dureza de piezas de $ZrO_2-6\%CaO$, conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 2 horas a diferentes temperaturas.	143
Tabla 6.4. Dureza Vickers de piezas de $ZrO_2-6\%CaO$ conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 4 horas a $1300^\circ C$	144

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de circonio cúbico.....	23
Figura 2.2. Estructura cristalina del óxido de circonio tetragonal.	24
Figura 2.3. Estructura cristalina del óxido de circonio monoclinico.	25
Figura 2.4. Diagrama de fases del sistema (a) ZrO_2 – Y_2O_3 y (b) ZrO_2 – CaO	27
Figura 2.5. Esquema del aumento de tenacidad por transformación. (a) Fisura antes de que se induzca la transformación de las partículas de ZrO_2 y (b) detención de la grieta debido a la transformación de fase inducida por la tensión	27
Figura 2.6. Reacción de esterificación del ácido carboxílico y el polialcohol	31
Figura 2.7. Esquema de las técnicas de fabricación de piezas cerámicas	33
Figura 2.8. Proceso seguido para conformar piezas por el prensado uniaxial de polvo (a) se introduce el polvo cerámico, (b) se introduce el pistón superior del troquel, (c) se aplica la presión y (d) se expulsa la pastilla conformada.	33
Figura 2.9. Esquema de los Procesos de sinterización (a) densificación (b) coarsening	35
Figura 2.10. Esquema del ensayo de Indentación Vickers.	37
Figura 3.1. Esquema general del método del precursor polimérico “Pechini”	42
Figura 3.2. Esquema de la síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada.	44
Figura 3.3. Rampa de calentamiento utilizada para sinterizar las piezas cerámicas basadas en óxido de circonio.....	46
Figura 3.4. Curvas típicas de un análisis (a) termogravimétrico y (b) térmico diferencial	48
Figura 3.5. Microindentador Vickers Indentec ZHV.....	58
Figura 4.1. Espectros infrarrojos de la evolución de la formación de la resina polimérica.	59
Figura 4.2. Seguimiento de la evolución y formación de la resina polimérica	61
Figura 4.3. Pre-calcinado del material obtenido al final del proceso del método Pechini	61

Figura 4.4. Curvas (a) ATD y (b) TG para pre-calcinado del sistema circonio-itrinio	63
Figura 4.5. Curvas (a) ATD y (b) TG para pre-calcinado del sistema circonio-calcio	64
Figura 4.6. Rampa de tratamiento térmico utilizado para obtener los polvos cerámicos de ZrO ₂ dopados con CaO o Y ₂ O ₃ obtenidos por el método Pechini. ..	64
Figura 4.7. Espectros infrarrojos del material pre-calcinado de los sistemas (a) ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ y (b) ZrO ₂ -6%CaO, obtenido por el método Pechini.	65
Figura 4.8. Espectros infrarrojos del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ obtenidos por Pechini.	66
Figura 4.9. Región 900-400 cm ⁻¹ de los espectros infrarrojos del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ sintetizado por el método Pechini.....	67
Figura 4.10. Deconvolución de los espectros infrarrojos del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ sintetizado por el método Pechini, en la región 1000 a 400 cm ⁻¹	69
Figura 4.11. Espectros infrarrojos de los sólidos del sistema ZrO ₂ -6%CaO obtenidos por el método Pechini.....	70
Figura 4.12. Región 1000-400 cm ⁻¹ de los espectros infrarrojos del sistema ZrO ₂ -6%CaO sintetizado por el método Pechini.....	71
Figura 4.13. Deconvolución de los espectros infrarrojos del sistema ZrO ₂ -6%CaO sintetizados por el método Pechini, en la región 1000 a 400 cm ⁻¹	72
Figura 4.14. Difractogramas de los pre-calcinados de (a) ZrO ₂ -6%CaO y (b) ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃	73
Figura 4.15. Difractogramas de rayos X de los sólidos del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ , obtenidos por Pechini y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. M → óxido de circonio fase monoclinico y T → óxido de circonio fase tetragonal.	74
Figura 4.16. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ obtenida por Pechini, tratada a 600°C, y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.	76
Figura 4.17. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ obtenida por Pechini, tratada a 800°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.	78
Figura 4.18. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ obtenida por Pechini, tratada a 1000°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.....	81
Figura 4.19. Graficas de (a) tamaño de cristalito vs temperatura y (b) parámetros de red fase tetragonal c/a vs temperatura, del sistema ZrO ₂ -3%Y ₂ O ₃ obtenido por Pechini.	83

Figura 4.20. Difractogramas de rayos X de los sólidos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenidos por Pechini y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. M → óxido de circonio fase monoclinico y T → óxido de circonio fase tetragonal.	84
Figura 4.21. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, tratada a $600^\circ C$ y (b) celda unitaria de estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.	85
Figura 4.22. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, tratada a $800^\circ C$ y (b) celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.	86
Figura 4.23. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, tratada a $1000^\circ C$ y (b) celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.	88
Figura 4.24. Gráficos de (a) tamaño de cristalito vs temperatura y (b) parámetros de red de la fase tetragonal vs temperatura del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por Pechini.	90
Figura 4.25. Micrografía de material en polvo del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenido por Pechini, y tratado a $600^\circ C$	91
Figura 4.26. Micrografía MET de material en polvo del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ tratado a $600^\circ C$	92
Figura 4.27. Micrografía MEB del sólido del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por Pechini, y tratado a $600^\circ C$, con aumento de (a) 500X y (b) 2000x.	92
Figura 4.28. Análisis con sonda EDS del polvo cerámico del sistema $ZrO_2-6\%CaO$	93
Figura 5.1. Curva de valoración potenciométrica de una solución 0.3 M de $ZrOCl_2-8H_2O$ en 200 ml de agua destilada y des-ionizada.	96
Figura 5.2. Esquema del mecanismo de formación del hidróxido de circonio, producido por la hidrólisis del $ZrOCl_2$	97
Figura 5.3. Curva de valoración potenciométrica de una solución 0.1M de $Y[CH_3COO]_3$	99
Figura 5.4. Curva de valoración potenciométrica para una solución 0.3M de $Ca[CH_3COO]_2$	100
Figura 5.5. Difractogramas del material filtrado producto del (a) filtrado inicial, (b) primer lavado con dietilamina y (c) último lavado con dietilamina.	102
Figura 5.6. Curvas (a) ATD y (b) TG de los sólidos del sistema circonio-itrinio obtenido por precipitación controlada.	103
Figura 5.7. Curvas (a) ATD y (b) TG de los sólidos del sistema circonio-calcio obtenido por precipitación controlada.	104

Figura 5.8. Rampa de tratamiento térmico utilizado para obtener los polvos cerámicos de ZrO_2 dopado con CaO o Y_2O_3 obtenidos por el método de precipitación controlada.	105
Figura 5.9. (a) Espectro infrarrojo del óxido de circonio comercial y (b) la deconvolución del espectro en la región 1000 a 400 cm^{-1}	107
Figura 5.10. Región $1000-400\text{ cm}^{-1}$ de los espectros de infrarrojo de polvos de (a) ZrO_2 comercial y del sistema $ZrO_2-1.5\%Y_2O_3$ sintetizado por el método de precipitación controlada tratados a diferentes temperaturas (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$ y (d) $1000\text{ }^\circ\text{C}$	108
Figura 5.11. Espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizado por el método de precipitación controlada, tratados a temperaturas de $600,800$ y 1000°C	109
Figura 5.12. Espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada y tratados a 600°C , 800°C y 1000°C	110
Figura 5.13. Región en el rango $1000-400\text{ cm}^{-1}$ de los espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ sintetizado por el método de precipitación controlada.	110
Figura 5.14. Deconvolución en la región 1000 a 400 cm^{-1} de los espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ sintetizado por el método de precipitación controlada.	112
Figura 5.15. Difractogramas de los sólidos del sistema $ZrO_2-1.5\%Y_2O_3$ obtenidos por el método de precipitación controlada y tratados a 600°C y 1000°C . M → Fase monoclinica T → Fase Tetragonal.	113
Figura 5.16. Difractograma del sólido del sistema $ZrO_2-3\% Y_2O_3$ obtenido por el método de precipitación controlada, y tratado a 1000°C	114
Figura 5.17. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizada por precipitación controlada, tratada a 1000°C , y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.	115
Figura 5.18. Difractogramas de los sólidos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenidos por el método de precipitación controlada y tratados a 600°C , 800°C y 1000°C . T → Fase tetragonal y C → fase cúbica.	117
Figura 5.19. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, tratado a 600°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.	118
Figura 5.20. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, tratado a 800°C y (b) celda unitaria de las estructuras cristalinas.	120
Figura 5.21. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, tratado a 1000°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina.	122

Figura 5.22. Indexación del difractograma característico de la fase tetragonal pura del óxido de circonio dopado estabilizada a temperatura ambiente, obtenido en este trabajo.	124
Figura 5.23. Micrografía MET de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenidos por precipitación controlada y tratados a $600^\circ C$	125
Figura 5.24. Micrografía MET de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenidos por precipitación, y tratados a $600^\circ C$	126
Figura 5.25. Micrografías MEB de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenidos por precipitación controlada, y tratados a $600^\circ C$, Las dos micrografías corresponden a aumentos de (a) 500X y (b) 2000X.	127
Figura 5.26. Análisis con sonda EDS del polvo cerámico del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada y tratada a $600^\circ C$	127
Figura 6.1. Curvas de la densidad en función de la carga aplicada a las pastillas conformadas con polvos sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$	130
Figura 6.2. Curvas de la densidad en función de la carga aplicada a las pastillas conformadas con polvos sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini del sistema $ZrO_2-6\%CaO$	131
Figura 6.3. Rampa de calentamiento utilizada para sinterizar las piezas cerámicas.	132
Figura 6.4. Curvas de la densidad en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.	133
Figura 6.5. Curvas de la densidad en función del tiempo de sinterización de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.	133
Figura 6.6. Curvas de contracción en función de la temperatura, de piezas sinterizadas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.	135
Figura 6.7. Curvas de la densidad en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.	136
Figura 6.8. Curvas de la densidad en función del tiempo de sinterización a $1300^\circ C$, de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini	137
Figura 6.9. Curvas de contracción en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.	138

Figura 6.10. Evolución del pulido de la superficie de las piezas cerámicas de óxido de circonio dopado.....	139
Figura 6.11. Imágenes de microscopia óptica de huellas hechas en superficies de las piezas pulidas conformadas con polvos sintetizados por (a) Pechini y (b) precipitación controlada.	140
Figura 6.12. Micrografías MEB de la fractura de piezas sinterizadas a 1300 °C por 4 horas correspondientes al sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizado por (a) Pechini y (b) por precipitación controlada.	145
Figura 6.13. Micrografías MEB de la fractura de piezas sinterizadas a 1300 °C por 4 horas correspondientes al sistema $ZrO_2-6\%CaO$ sintetizado por (a) Pechini y (b) por precipitación controlada.	146

RESÚMEN

El óxido de circonio (ZrO_2), conocido como circonia, es actualmente un material de gran interés industrial y comercial. Por su elevada dureza, se utiliza en mezclas con otros compuestos para mejorar propiedades mecánicas de algunos materiales. Por su alto punto de fusión ($2650^\circ C$) se considera óptimo para la fabricación de crisoles comúnmente usados en fundición, adicionalmente por sus características de biocompatibilidad y resistencia al desgaste, se usa para fabricar prótesis de cadera y rodilla.

En este trabajo se sintetizó óxido de circonio, estabilizado con óxido de itrio o calcio, por dos (2) métodos químicos: precipitación controlada y precursor polimérico (Pechini). Se determinó el efecto del método de síntesis y las condiciones del procesamiento cerámico sobre las propiedades mecánicas de piezas sinterizadas, conformadas con esta materia prima. Para conocer las fases cristalinas presentes en la muestras se usó difracción de rayos X, DRX. Con el fin de determinar los grupos funcionales que existen en el sólido se empleó espectroscopia infrarroja (FT-IR), y para determinar la morfología y el tamaño de la partícula se usó microscopia electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

Los polvos cerámicos se prensaron y luego se sometieron a diferentes tratamientos térmicos con el fin de determinar las mejores condiciones para la densificación de las piezas cerámicas. Además, las muestras sinterizadas se caracterizaron dando especial atención a su microestructura y a sus propiedades mecánicas, determinando los valores de la dureza Vickers, mediante la prueba de microdureza Vickers y se determinó el efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas de piezas cerámicas sinterizadas.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La ciencia e ingeniería de materiales es la encargada de la investigación, diseño y optimización de las propiedades de los materiales involucrados en el desarrollo dinámico de la tecnología actual, esta se dedica principalmente al estudio de los sólidos cristalinos. Una rama de gran importancia esta relacionada con el estudio de los óxidos, la cual representa una excelente opción tecnológica porque ellos presentan interesantes propiedades que los hacen motivo de exhaustivo estudio e investigación.

Uno de los usos que más auge está experimentando actualmente es el empleo de los materiales cerámicos como componentes estructurales. El desarrollo de estas cerámicas se ha centrado en mejorar sus propiedades mecánicas, ya que los usos tecnológicos actuales exigen materiales con alta resistencia a la corrosión y oxidación en diversas condiciones ambientales, y capaces de soportar cargas y elevadas temperaturas. Además, los materiales cerámicos ofrecen una sustancial rebaja en el peso frente a otros materiales como los metales y cubren un gran espectro de usos, como por ejemplo, en implantes dentales, prótesis de cadera y de rodilla hasta en componentes de vehículos comunes y espaciales.

Entre las aplicaciones que en mayor grado ha motivado el desarrollo de nuevos materiales cerámicos, se debe destacar el empleo de materiales con excelente resistencia mecánica, lo que ha permitido el desarrollo y perfeccionamiento de alúminas de distintos grados de pureza, carburo de silicio, carburo de boro, diboruro de titanio, nitruro de titanio, entre otros [1]. Especialmente están los materiales de circonia (ZrO_2) dopados con óxidos de itrio, calcio, cerio u otros óxidos, que estabilizan, a temperatura ambiente, la fase tetragonal, responsable

de las propiedades mecánicas; este tipo de material es de mucho interés en cuanto a sus propiedades mecánicas.

El interés tecnológico en los materiales de ZrO_2 fase tetragonal, dopados con óxidos de itrio, calcio o cerio, entre otros óxidos, reside principalmente en su dureza y resistencia a la fractura, que es superior a la de la alúmina, contribuyendo al desarrollo de materiales estructurales y funcionales como los electrolitos sólidos para celdas de combustible, que deben presentar alta dureza y resistencia a la fractura sin afectar su conducción iónica. Por lo anterior, es interesante realizar estudios relacionados con la síntesis de circonia tetragonal, dopada con diferentes óxidos, con el fin de determinar los mejores parámetros de síntesis y posterior procesamiento cerámico para que se favorezca la obtención de un material con buenas prestaciones estructurales, reflejadas en sus propiedades mecánicas, y que se puede desempeñar, satisfactoriamente, en ambientes donde dichas propiedades sean requeridas. Además, como el óxido de circonio presenta características de biocompatibilidad y resistencia al desgaste presenta potencial uso en el campo de los biomateriales donde existe la necesidad de diseñar y fabricar el material inicialmente con buenas características de biocompatibilidad y alta dureza.

Ésta investigación estuvo enfocada en determinar el efecto del método de síntesis y del procesamiento cerámico sobre las propiedades mecánicas que presentan piezas sinterizadas conformadas con polvos de óxido de circonio tetragonal, estabilizado con óxidos de itrio (Y_2O_3) o de calcio (CaO), obtenidos por los métodos químicos del precursor polimérico (Pechini) y el de precipitación controlada. Se estudió el efecto que tienen los diferentes parámetros de los métodos de síntesis que se utilizaron, tales como naturaleza de los precursores y concentración de los mismos, y las condiciones más adecuadas de pH y tratamiento térmico, inicialmente sobre las características de la materia prima y en últimas sobre la microestructura de las piezas. Para ello se determinaron las mejores condiciones de síntesis y se analizó el efecto de las características de la

materia prima sobre el procesamiento cerámico. Así mismo, se estudió la relación estructura-propiedades para determinar el efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas.

Para lograr el objetivo fue necesario inicialmente sintetizar polvos de óxido de circonio tetragonal de tamaño nanométrico dopados con Y_2O_3 ó CaO para favorecer la estabilización de ésta fase a temperatura ambiente, utilizando los métodos químicos del precursor polimérico (Pechini) y el de precipitación controlada; los resultados de esta etapa se describen en los capítulos 4 y 5.

Posteriormente se caracterizaron los polvos cerámicos sintetizados por las dos rutas químicas dichas anteriormente, para conocer las fases cristalinas presentes, los grupos funcionales existentes en las muestras, determinar su comportamiento ante tratamientos térmicos y el tamaño y la morfología de las partículas, estos resultados se muestran en los apartados 4.2 y 5.5, para los dos métodos respectivamente. Con los resultados anteriores se obtuvieron los valores óptimos de los parámetros involucrados en la síntesis de polvos de circonia tetragonal con baja aglomeración y tamaño de partícula nanométrico.

Luego se determinaron las condiciones más adecuadas para procesar los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo, definiendo la presión de compactación óptima, el tratamiento térmico adecuado, la temperatura y tiempo de sinterización, para obtener piezas sinterizadas con alta densificación, teniendo en cuenta que las partículas pueden ser sinterizadas por varias técnicas, pero la consolidación de cerámicos completamente densos, sin crecimiento exagerado de los granos, representa aún un desafío. Estos resultados se muestran en el capítulo 6.

Finalmente se caracterizaron las piezas sinterizadas enfocando la atención en la parte microestructural de las mismas y en sus propiedades mecánicas (Dureza Vickers). Estos resultados se muestran en el apartado 6.3.2.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los materiales se clasifican en varios grupos principales: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y compuestos. El comportamiento de los materiales en cada uno de estos grupos queda definido por su estructura [1]. La estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos, de los cuales se originan las propiedades mecánicas y físicas del material. El arreglo de los átomos en una estructura cristalina o amorfa también influye en el comportamiento de éste. Las imperfecciones de la organización atómica juegan un papel vital en la comprensión de la deformación, fallas y propiedades en general [1,2].

Los compuestos químicos constituidos por metales y no metales como los óxidos, nitruros y carburos, pertenecen al grupo de las cerámicas, que incluye minerales de arcilla, cemento y vidrio [2]. Dentro de los materiales cerámicos son de interés para aplicación estructural los que presentan gran dureza y alto punto de fusión, estas características los hace útiles en diferentes campos de la industria tales como la fabricación de refractarios, instrumentos de corte y cerámicos funcionales.

2.1. Aspectos generales del óxido de circonio (ZrO_2)

A finales de la década de los sesenta se inició el estudio de cerámicos de ZrO_2 para uso como biomaterial, a los que denominaron Policristales tetragonales de circonia (TZP)". Sus propiedades son ideales para la preparación de cabezas esféricas de prótesis de cadera y debido a su elevado punto de fusión, y a su baja

dilatación térmica, también se ha utilizado para envolver elementos de combustible nuclear [3].

En 1975 el físico británico Ron Garvie publicó en la revista “Nature” su trabajo titulado “Ceramic Steel?”.(¿Acero Cerámico?) [4]. Su investigación acerca de la estabilización de la estructura tetragonal del óxido de circonio añadiendo aproximadamente un 5.5% en peso de óxido de itrio, llevó a este material a conseguir valores mecánicos excepcionales y una elevada estabilidad biológica. La resistencia al doblado y a la rotura y el valor de su módulo de elasticidad alcanzaron valores tan grandes como los presentados por el acero, por tanto, se empleó el término cerámica de Garvie ó acero cerámico [4].

A partir de los años 90, se introdujo en el campo de la odontología para la fabricación de cofias para coronas de cerámica. El material que se utiliza en odontología es el óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, el cual genera un material cerámico de gran dureza. La circonia está considerada como uno de los mejores productos cerámicos presentes en el mercado para las reconstrucciones dentales, pues se ha confirmado que un puente de circonia, conformado correctamente, es suficientemente sólido aún después de 50 años, es por eso que cada vez es más empleada en el campo de la odontotécnica. Se calcula que se realizan entre 15000 y 20000 piezas de circonia cada día en el mundo [4,5].

2.1.1. Características fisicoquímicas y cristalográficas del circonio y la circonia

El circonio es un elemento químico de símbolo, Zr, número atómico 40 y peso atómico 91.22 g/mol. El elemento fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth y aislado en 1824 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius [6]. En la naturaleza se encuentran 4 isótopos: 90, 91, 94 y 96.

Tabla 2.1. Principales características fisicoquímicas del circonio [7].

Símbolo	Zr
Estructura Cristalina	Hexagonal
Número atómico	40
Masa atómica	91.22 uma
Configuración electrónica	[Kr] 4d ² 5s ²
Numero de oxidación	+4
Electronegatividad	1.33
Conductividad eléctrica	0.0236 x 10 ⁶ /cm ohm
Conductividad térmica	0.227 W / cm K
Temperatura de fusión	1852 °C ± 2 °C
Temperatura de ebullición	4400 °C
Densidad a 293,15 K	6.51 g/cm ³

El circonio es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre; es muy reactivo químicamente y sólo se halla combinado. En la mayor parte de las reacciones se enlaza con oxígeno en preferencia sobre otros elementos, encontrándose en la corteza terrestre como óxido ZrO₂, llamado circonia, como mineral llamado baddeleyita o como parte de los complejos de óxido como el circón (ZrSiO₄), la elpidita y la eudialita. El circonio y el hafnio son prácticamente indistinguibles en sus propiedades químicas y se les encuentra juntos [7]. La circonia presenta tres fases cristalinas distintas, la cúbica, la tetragonal y la monoclinica, las cuales tiene una estrecha relación con la estructura tipo fluorita. La fase monoclinica es estable hasta 1170 °C, donde se transforma a la fase tetragonal. A 2370 °C la fase tetragonal se transforma en cúbica, la cual existe hasta 2680 °C, el punto de fusión de la circonia [7].

La circonia cúbica tiene estructura tipo fluorita, grupo espacial ($Fm\bar{3}m$), con una unidad fórmula en su celda primitiva. Esta celda contiene un ión de circonio localizado cristalográficamente en (0, 0, 0) y coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes. Los dos iones de oxígeno localizados en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, están tetraédricamente coordinados por cuatro iones de circonio.

La estructura cristalina de la circonia cúbica se muestra en la figura 2.1, donde se pueden observar cuatro iones de circonio localizados en (0, 0, 0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Los ocho iones de oxígeno están localizados en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [7].

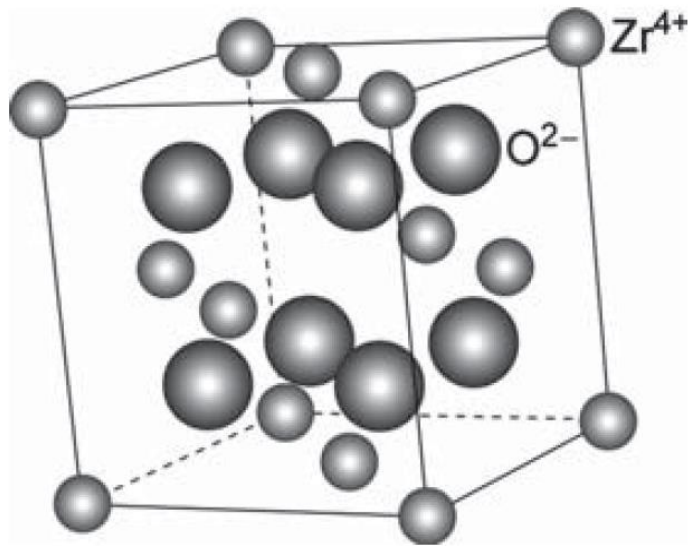


Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de circonio cúbico

La información cristalográfica de la circonia cúbica se presenta en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos generales de la circonia cúbica.

Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$
-----------------------	--------------

Número de Coordinación	8
Unidades fórmula Z	1
Parámetros de red	$a \approx 5.2 \text{ \AA}$
Volumen de la celda unitaria	a^3

Por otro lado, la circonia tetragonal es la estructura derivada de una estructura fluorita, la cual tiene como grupo espacial $P4_2/nmc$ y el número de coordinación del catión es de 8 [7]. Esta estructura se genera por el movimiento de los aniones de oxígeno a lo largo de los ejes cúbicos, provocando una distorsión a lo largo del eje c, formando una estructura tetragonal como se muestra en la figura 2.2.

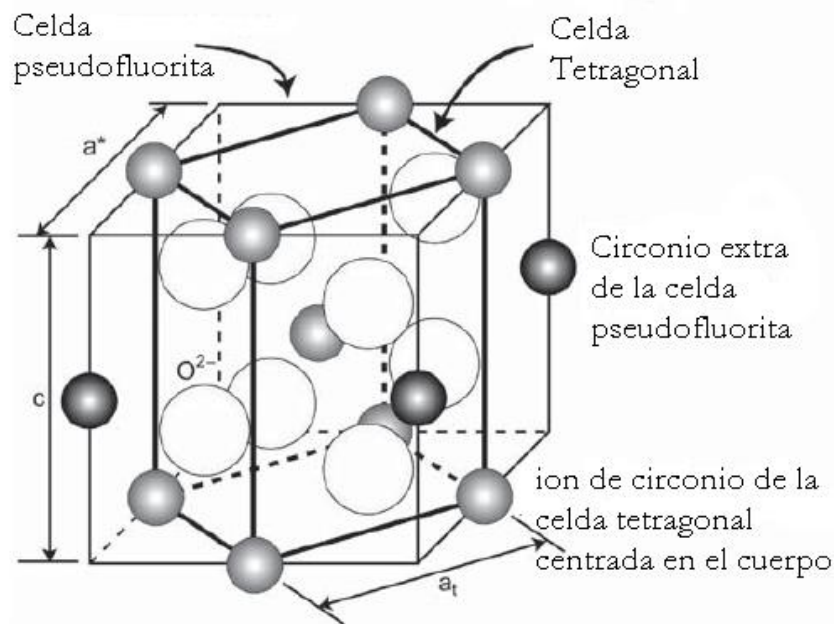


Figura 2.2. Estructura cristalina del óxido de circonio tetragonal.

En la celda primitiva, los dos iones de circonio están localizados en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, y los cuatro iones de oxígeno están localizados en $(0, \frac{1}{2}, z)$, $(\frac{1}{2}, 0, -z)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+ z)$, y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z)$, donde $z = 0.185$. Esta es una estructura tetragonal centrada en el cuerpo que se describe esquemáticamente como una estructura pseudofluorita [7].

La información cristalográfica general de la circonia tetragonal se presenta en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Datos cristalográficos generales de la circonia tetragonal

Grupo espacial	$P4_2/nmc$
Número de Coordinación	8
Unidades fórmula Z	2
Parámetros de red	$a \approx 3.6 \text{ \AA}$ $c \approx 5.2 \text{ \AA}$
Volumen de la celda unitaria	$a^2 \cdot c = V_{\text{Cúbica}}/2$

Finalmente, la circonia monoclinica es un caso particular en el cual el catión Zr^{4+} tiene una coordinación 7. En este caso cuatro aniones de oxígeno ocupan las esquinas de un cuadrado y otros tres están en el otro lado del cuadrado, formando un triángulo, para formar el poliedro ZrO_7 [7], como se observa en la figura 2.3.

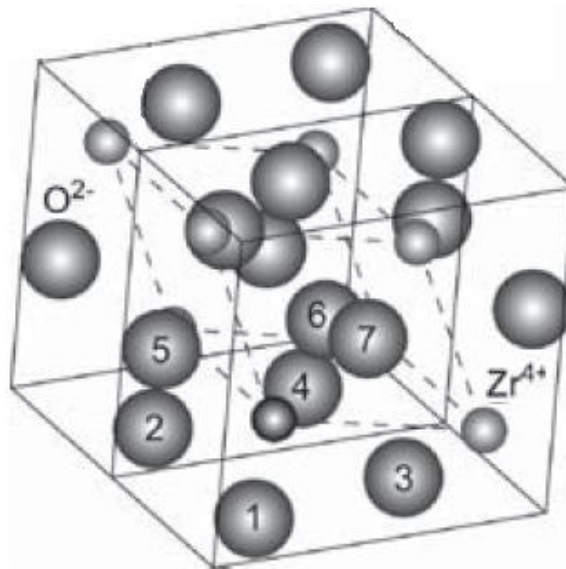


Figura 2.3. Estructura cristalina del óxido de circonio monoclinico.

En la estructura presentada en la figura 2.3 se pueden observar dos tipos de oxígeno, uno que forma tres enlaces O1-Zr que están en configuración triangular (átomos 5, 6 y 7) y el otro que forma cuatro enlaces O2-Zr tetraédricos (átomos 1, 2, 3, 4), para un total de siete iones de oxígeno rodeando al circonio [7].

Los datos cristalográficos de la circonia monoclinica se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Datos cristalográficos generales de la circonia monoclinica.

Grupo espacial	P2 ₁ /c
Número de Coordinación	7
Unidades fórmula Z	4
Parámetros de red	a ≈ 5.1 Å b ≈ 5.2 Å c ≈ 5.3 Å β ≈ 99
Volumen de la celda unitaria	a·b·c=2V _{cúbica}

Cuando la circonia se somete a procesos de calentamiento hasta la temperatura de transición monoclinica-tetragonal y luego se enfría, ocurre una transformación de tetragonal a monoclinica, lo que conlleva a un aumento apreciable del volumen (4 - 6%), cambio que es suficiente para generar grietas en el material [7]. Por lo tanto, no es posible la fabricación de componentes de gran tamaño con circonia pura para ser utilizados en procesos que involucren dicha expansión de volumen; sin embargo, adicionando óxidos estabilizantes, por ejemplo, óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio, (CaO) o óxido de itrio, (Y₂O₃), se puede estabilizar la forma cúbica o tetragonal a temperatura ambiente, el diagrama de fases de los dos últimos sistemas se muestra en la figura 2.4 [7].

Dependiendo tanto del tipo de dopante como de su cantidad, los materiales se conocen comúnmente como circonia totalmente estabilizada FSZ y circonia parcialmente estabilizada (PSZ). En estos materiales, el cambio de volumen que

ocurre durante la transformación tetragonal-monoclínica se puede utilizar favorablemente cuando el material es sometido a la acción de una carga.

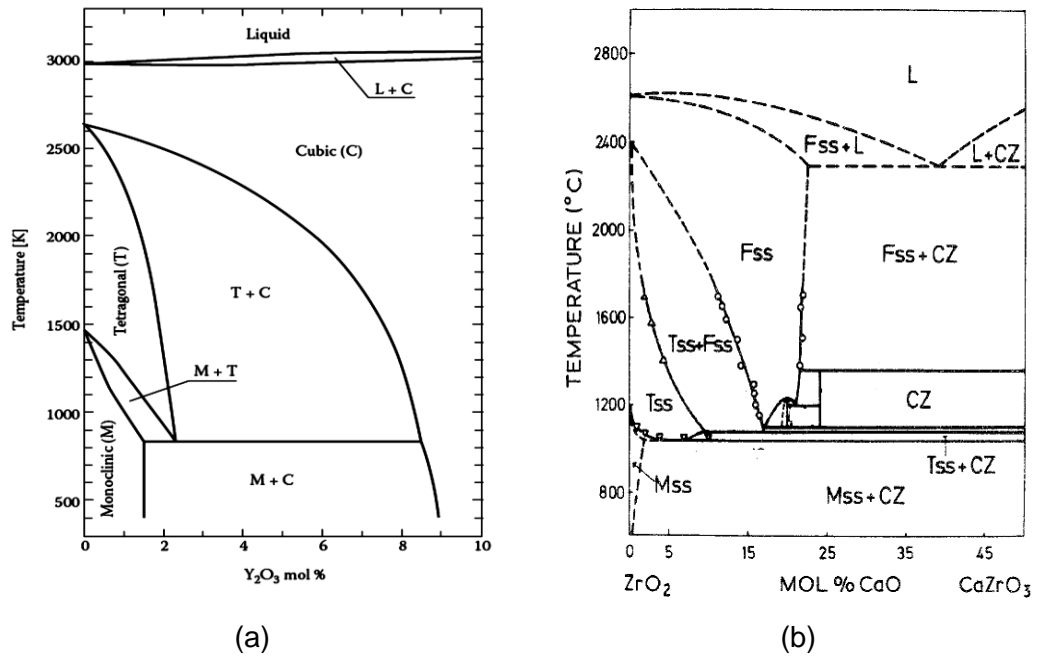


Figura 2.4. Diagrama de fases del sistema (a) ZrO_2 - Y_2O_3 y (b) ZrO_2 - CaO .

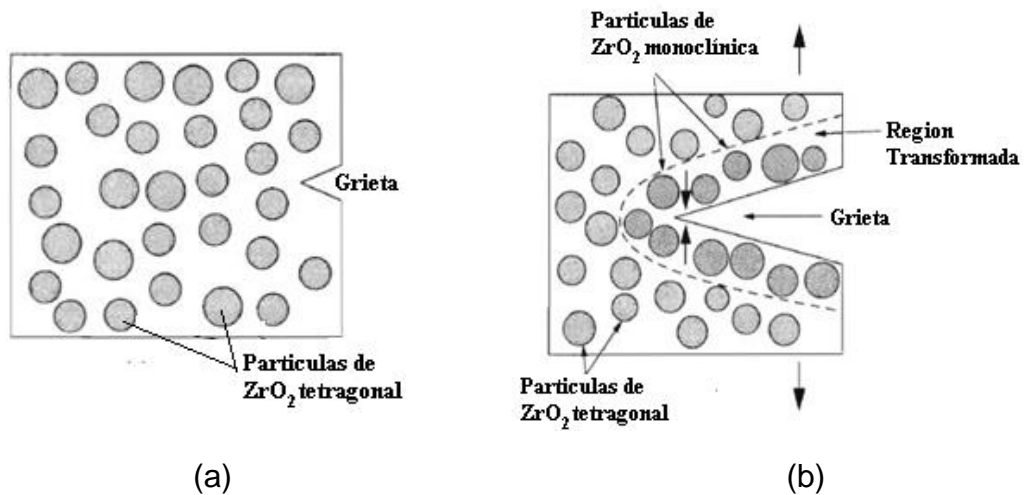


Figura 2.5. Esquema del aumento de tenacidad por transformación. (a) Fisura antes de que se induzca la transformación de las partículas de ZrO_2 y (b) detención de la grieta debido a la transformación de fase inducida por la tensión [7].

Al aplicarle al material una tensión en la región donde existe una grieta, figura 2.5, las partículas tetragonales, meta-estables, se transforman en la fase monoclinica estable y se genera una expansión de volumen, resultante de la transformación, en la región adyacente a la grieta, creando una zona de compresión, lo que retardará la propagación de la grieta hasta que aumente la tensión aplicada. El trabajo adicional requerido para mover la grieta a través de la matriz, puede conducir a aumentos en dureza y resistencia al choque térmico [7].

Las fases presentes en estas cerámicas, su cantidad, tamaño, y distribución, se pueden controlar para producir materiales que tengan un rango de características adaptadas para usos específicos. La transformación es dependiente del tamaño de partícula, partículas más finas se transforman a temperatura más baja que partículas más gruesas.

2.1.2. Usos y aplicaciones de la circonia, ZrO_2

En estado monoclinico, La circonia se emplea como material para recubrimientos, como abrasivo en polvo y como aditivo. Se incorpora a los barnices y a los vidrios para aumentar su resistencia a la corrosión [8]. Se emplea como sustituto del plomo en las pinturas para evitar la contaminación del medio ambiente cuando éstas se secan [8]. Los recubrimientos de circonia no estabilizada, pulverizados en plasma, presentan buenas propiedades de aislamiento térmico. El óxido de circonio monoclinico juega un papel importante en la fabricación de pigmentos inorgánicos y componentes electrónicos como en capacitores, también se usa como un aditivo para reforzar las propiedades de otros óxidos refractarios. Es exclusivamente ventajoso cuando se agrega a compuestos de magnesio, y se utiliza como refractario. Contribuye a las características abrasivas cuando se agrega a la alúmina. Estos materiales generalmente se usan en aplicaciones refractarias como ladrillos, espumas o lanas cerámicas [8].

Gracias a que la circonia es uno de los materiales más biocompatibles, luego del titanio y el platino, se utiliza en la fabricación de prótesis de rodilla y cadera y, debido a sus propiedades mecánicas, característica en su fase tetragonal, tiene más resistencia al desgaste que las prótesis convencionales. Su alta resistencia a la corrosión le brinda inmunidad frente al ataque de ácidos comunes, solventes alcalinos y agua marina. La circonia es uno de los materiales de mayor importancia a nivel industrial y científico, debido a sus excelentes propiedades refractarias y su resistencia mecánica [8], y es precisamente ésta última propiedad la de interés en el presente trabajo.

2.2. Métodos convencionales y no convencionales para la preparación de polvos de circonia.

A lo largo del tiempo se ha venido trabajando en varios métodos de obtención de este material, entre ellos están los que lo obtienen de su mineral ($ZrSiO_4$) y otros que utilizan diferentes rutas químicas y físicas. Para obtener el óxido de circonio, o los precursores utilizados para obtener este material, existen varios métodos de síntesis entre los cuales se destacan los que se presentan a continuación.

2.2.1. Descomposición en plasma.

Es un método en el cual el circón ($ZrSiO_4$) se introduce en un reactor de plasma entre 600 y 1500°C y se enfría rápidamente, el circón se disocia esencialmente en ZrO_2 y SiO_2 [9].

2.2.2. Descomposición térmica y cloración.

En este método se conforma una mezcla íntima entre el circón ($ZrSiO_4$) y el carbón. Después se muele la mezcla y se somete a la acción directa de cloro, a una temperatura entre 800 y 1200°C en un horno. De aquí se obtiene el circonio tetraclorado ($ZrCl_4$), el cual es destilado y luego condensado selectivamente a una temperatura entre 150 y 180°C para eliminar las impurezas. Luego se hidroliza y se obtiene una solución de oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2$), el cual se usa en este trabajo para la preparación de los polvos cerámicos de circonia de alta pureza [10].

2.2.3. Descomposición utilizando un óxido alcalino.

El circón ($ZrSiO_4$), se descompone por la adición de hidróxido de sodio (NaOH) y tratarlo a una temperatura entre 600-700°C, formando silicato de sodio, circonato de sodio, y silicato circonato de sodio, el grado de descomposición depende de parámetros como la temperatura, el tamaño partícula del circón y el tiempo de descomposición [11].

2.2.4. Método del precursor polimérico (Pechini).

El 11 de julio de 1967, Magio P. Pechini, patentó un proceso de síntesis que fue usado para producir circonatos, ferritas y aluminatos, entre otros. Los polvos cerámicos obtenidos presentaron alta pureza y tamaño de partícula nanométrico, características importantes para la nanotecnología. En este proceso se conforma un complejo entre cationes mezclados con un ácido hidroxí-carboxílico (preferiblemente ácido cítrico) y un poli-alcohol (alcohol hidroxílico, etilenglicol ó dietilenglicol). Se pueden usar varias sales catiónicas, tales como cloruros, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos y nitratos. Si la elección es ácido cítrico y etilenglicol, inicialmente se debe disolver en continua agitación, el ácido cítrico en el etilenglicol, y se debe calentar el sistema a una temperatura alrededor de 70 °C hasta obtener una solución clara, que evidencia la completa disolución de los compuestos, luego se deben mezclar los precursores de los cationes de interés a

esta solución [12]. Calentando esta solución a temperatura moderada (entre 100 y 150°C) se favorece una reacción de poliesterificación que lleva a la formación de grandes cadenas, generándose una resina polimérica y la eliminación de solvente, es decir, una resina tipo poliéster, figura 2.6, que favorece la presencia de cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos pueden ser uniformemente distribuidos.

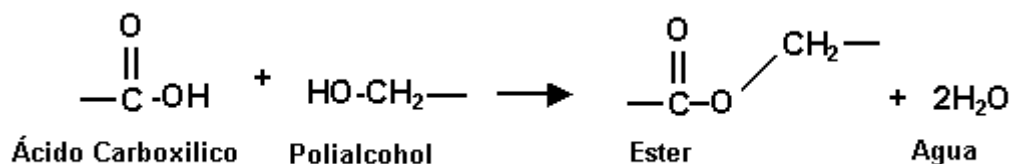


Figura 2.6. Reacción de esterificación del ácido carboxílico y el polialcohol

Muchos de los iones metálicos, excepto los cationes monovalentes, forman complejos tipo quelatos estables con el ácido cítrico debido a que este tiene tres grupos ácido carboxílico y un grupo alcohólico, en una sola molécula. La mayoría de estos complejos metal – ácido cítrico son solubles en solventes tales como agua y etilenglicol, lo cual asegura una perfecta mezcla de iones metálicos a nivel molecular. La esterificación del ácido cítrico ocurre fácilmente en presencia de etilenglicol a temperaturas moderadas (alrededor de 100°C); con un calentamiento prolongado de la solución se promueve la poliesterificación y la conformación de una resina polimérica [12].

Un aspecto importante del proceso es el de obtener un precursor polimérico homogéneo con una estequiometría similar a la del producto final deseado. Dada la alta estabilidad térmica del complejo metal–ácido cítrico, a la temperatura de operación, los iones metálicos pueden ser inactivados en la malla polimérica preservándose la relación estequiométrica de la solución de partida. El objetivo inmediato es distribuir los cationes presentes en el precursor metálico, a lo largo de la estructura polimérica. La calcinación de la resina a 300°C en aire o en otros

gases causa perturbación del polímero. Posteriormente, los cationes son oxidados para formar cristalitas de óxidos mezclados, a temperaturas a partir de 500°C aproximadamente [13].

2.2.5. Método de precipitación controlada

En el proceso de precipitación controlada se produce la formación de una o más fases, de composición diferente, a partir de un sistema original constituido por una sola fase homogénea. Los productos base, normalmente utilizados en el proceso de precipitación son hidróxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos, oxalatos, etc. del metal de interés. En este caso la fase homogénea corresponde a una disolución acuosa de una sal metálica que se constituye en el sistema precursor. El precipitado puede ser a su vez un hidróxido, un carbonato, un sulfato, un oxalato o compuestos metálicos. Los diferentes precipitados se modifican o transforman, mediante tratamientos de adición de una base, redispersión en un solvente (envejecimiento) ó por tratamiento térmico, produciendo polvos cerámicos con tamaño de partícula pequeño [14].

2.3. Métodos de procesamiento cerámico

Un punto importante que merece especial atención es el método de elaboración de los materiales cerámicos. Muchos de los procesos de conformación de los materiales se basan en técnicas que involucran cierta preparación del material. Puesto que los materiales cerámicos tienen normalmente un alto punto de fusión, el moldeado a partir de la fase líquida no es práctico. Además, en muchas ocasiones, la fragilidad de estos materiales hace inviable la deformación plástica.

Algunas piezas cerámicas se forman a partir de polvos (o sea, conjuntos de partículas) que deben ser finalmente secados y calcinados [15].

Un esquema de las técnicas para el conformado de los materiales cerámicos se presenta en la figura 2.7. Cada técnica tiene sus requerimientos en cuanto a cantidad y propiedad de los materiales, así como sus ventajas y desventajas

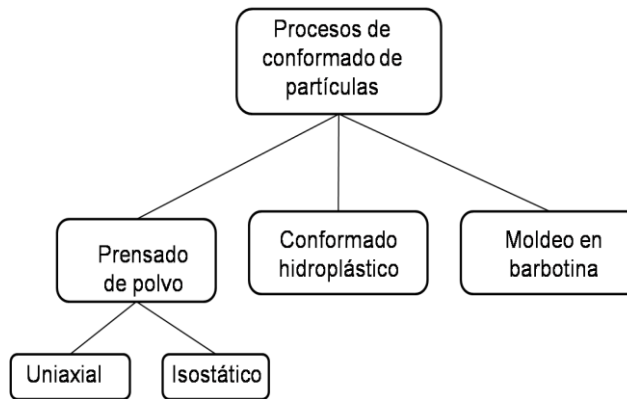
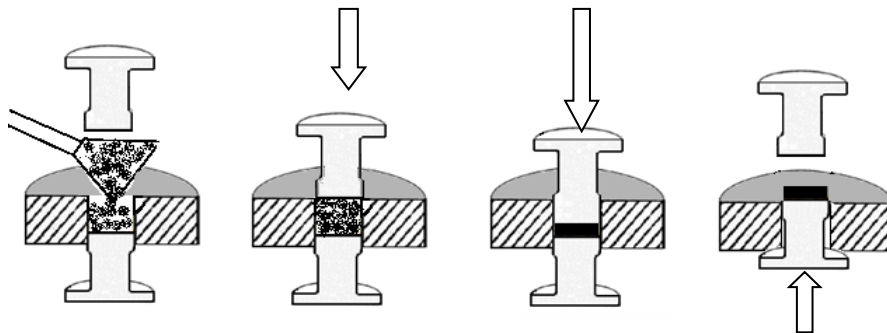


Figura 2.7. Esquema de las técnicas de fabricación de piezas cerámicas

El prensado de polvo se utiliza para fabricar piezas de cualquier dimensión, pero la forma se ve restringida a figuras geométricas básicas. Básicamente, una masa de polvo, normalmente con una pequeña cantidad de agua o de un ligante, es compactada con la forma deseada mediante presión. El grado de compactación se maximiza y la fracción de espacio vacío se minimiza utilizando partículas grandes y pequeñas mezcladas en las proporciones adecuadas [15].

Existen dos procedimientos básicos de prensado: uniaxial e isostático. A continuación sólo se describirá el prensado uniaxial, ya que fue el único método de conformado utilizado en este trabajo.



(a) (b) (c) (d)

Figura 2.8. Proceso seguido para conformar piezas por el prensado uniaxial de polvo (a) se introduce el polvo cerámico, (b) se introduce el pistón superior del troquel, (c) se aplica la presión y (d) se expulsa la pastilla conformada.

En el prensado uniaxial, el polvo es compactado en una matriz metálica mediante presión aplicada en una sola dirección. La pieza conformada toma la forma de la matriz y de la superficie a través de la cual se aplica la presión. Este método está restringido a formas relativamente sencillas, sin embargo, las velocidades de producción son altas y el proceso es barato. Los pasos involucrados en esta técnica se ilustran en la figura 2.8.

2.4. Sinterización

La sinterización es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

Durante el sinterizado los iones se difunden a lo largo de los bordes y superficies de grano, hacia los puntos de contacto entre partículas, generando puentes y conexiones entre granos individuales (figura 2.9.a). Una difusión adicional de los bordes de grano reduce los poros, incrementando la densidad y, al mismo tiempo, los poros se hacen más redondos. Partículas inicialmente más finas y temperaturas más altas aceleran la velocidad de reducción de poros. Incluso después de largos tiempos de sinterizado todavía podría quedar porosidad en la pieza cerámica [15].

En el proceso de sinterización se desea que haya densificación, esto implica que haya contracción de la pieza. Algunos mecanismos de sinterización no presentan densificación y solo ocurre el crecimiento de grano. También puede ocurrir el

“coarsening” de las partículas, donde las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas, fenómeno que habitualmente ocurre durante el sinterizado en presencia de fase líquida [15].

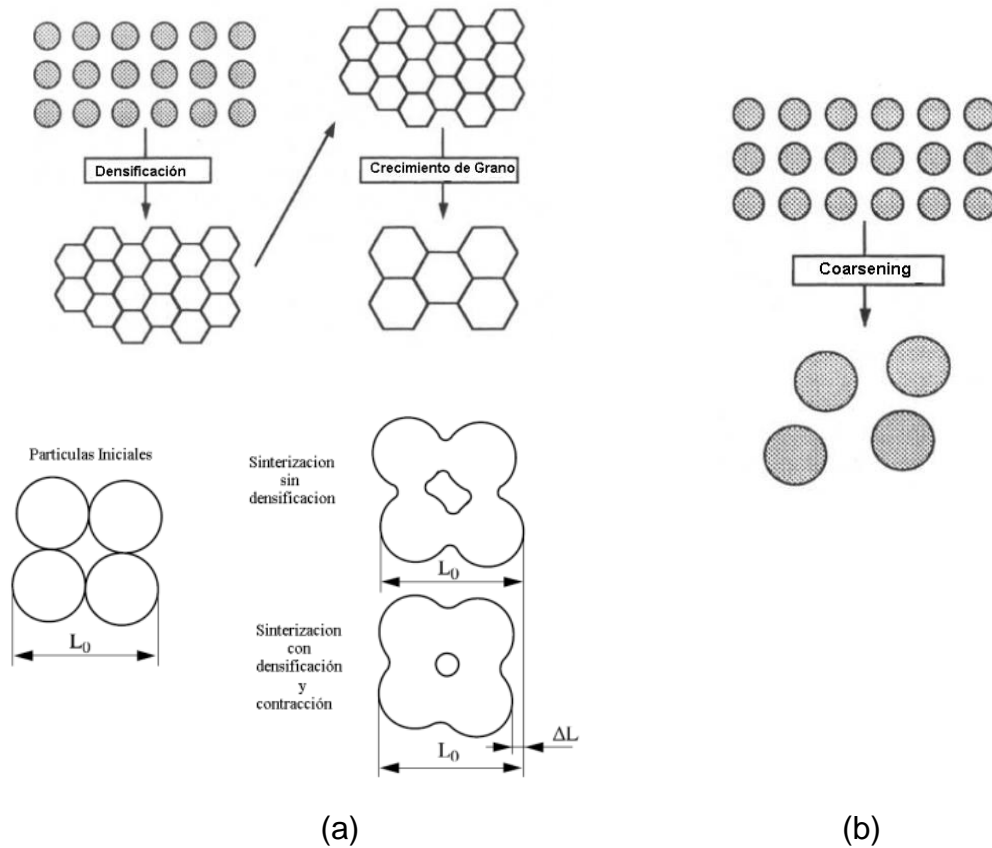


Figura 2.9. Esquema de los Procesos de sinterización (a) densificación (b) coarsening

2.5. Propiedades mecánicas de los cerámicos

2.5.1. Aspectos generales

Además de las aplicaciones electrónicas, ópticas y magnéticas, los materiales cerámicos avanzados de aplicación estructural han sufrido un incremento notable en su empleo, debido a que sus propiedades son superiores a la de los materiales

usados comúnmente. La tendencia de estos materiales no sólo es la de reemplazar a los materiales tradicionales, sino que han abierto nuevos horizontes, ya que su uso se ha extendido en áreas donde hasta ahora los materiales no habían podido satisfacer las necesidades de diseño de piezas específicas. La alta resistencia mecánica, resistencia al desgaste y la estabilidad dimensional hacen de estas cerámicas, materiales muy interesantes para un elevado número de aplicaciones ingenieriles. Sin embargo, muchas de las posibles aplicaciones están aún sin explotar, especialmente si se logra controlar la fragilidad de los materiales cerámicos [16].

La capacidad que tienen los materiales para resistir fuerzas o cargas, permite clasificarlos en dos grupos; el que relaciona el material con su resistencia mecánica y el que está relacionado con la deformación que experimenta el material. En el primer grupo se mide la capacidad que posee el material para resistir cargas estáticas o cargas aplicadas, a baja velocidad; entre las propiedades que se destacan están la dureza y la resistencia del material. En el otro grupo se mide la deformabilidad del material y la capacidad para resistir cargas dinámicas sin llegar a romperse; en este grupo se destacan propiedades tales como la tenacidad y la ductilidad [16].

La resistencia a la fractura medida en los materiales cerámicos es menor que la predicha por la teoría basada en las fuerzas de enlaces entre átomos. La explicación se basa en la presencia de pequeños defectos, los cuales actúan como concentradores de tensión (la magnitud de la tensión aplicada es amplificada). Estos concentradores de la tensión pueden ser fisuras muy pequeñas superficiales o internas (micro-fisuras), poros internos y puntos triples entre varios granos, los cuales son virtualmente imposibles de eliminar o controlar. Una concentración de tensiones en la punta de un defecto puede originar una grieta que pueda propagarse hasta producir la fractura. La capacidad de una

cerámica de resistir la fractura cuando una grieta está presente se especifica en términos de la tenacidad de fractura [16]

2.5.2. Indentación Vickers

La técnica de Indentación fue implementada por Brinell hacia 1900, aunque inicialmente fue utilizada en el estudio de la dureza de los materiales metálicos, posteriormente fue extendida para todos los materiales, entre ellos los cerámicos. El ensayo de Indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material, de la cual se determina la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro, esto se conoce también como el ensayo de dureza [16]. Se han inventado una diversidad de pruebas de dureza, pero las de uso más común son los ensayos Vickers (HV). Estos ensayos son pruebas de nano, micro y macrodureza, dependiendo de las cargas aplicadas y el tipo de indentador. En la microdureza, se producen penetraciones tan pequeñas que se requiere de un microscopio para obtener su medición [16]. En esta prueba, se utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo incluido de 136° entre las cargas opuestas, figura 2.10.

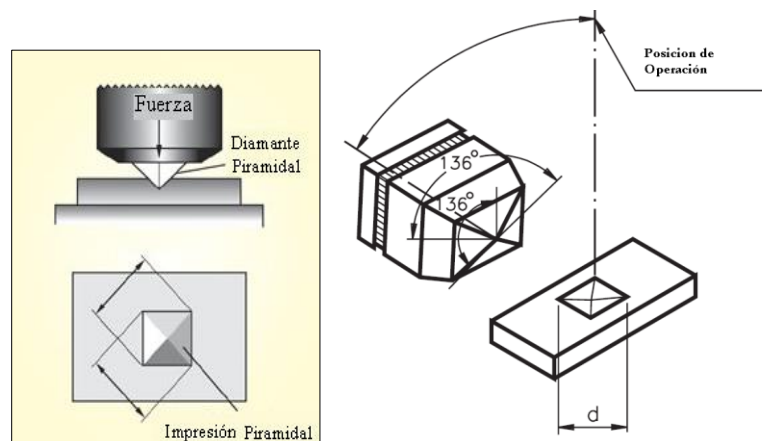


Figura 2.10. Esquema del ensayo de Indentación Vickers.

El intervalo de carga está comprendido generalmente entre 1 y 120 kg. La huella que deja el indentador en la muestra tiene forma de pirámide recta, lo que permite poca deformación del material y los cálculos para determinar la dureza del material son hechos con base en el área de la huella. La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio de un microscopio equipado con un micrómetro ocular [16].

El concepto de dureza en este ensayo considera la carga aplicada y área de la huella, como se observa en la ecuación 2.1, donde sólo se necesita determinar la diagonal del cuadrado (en la superficie de la huella) para calcular la dureza Vickers del material a una carga F determinada. El valor de la dureza Vickers se puede calcular con la siguiente expresión:

$$HV = \frac{\text{Fuerza}}{\frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} = \frac{F \cdot 2\text{sen}68^\circ}{d^2} = \frac{1.8544 \cdot F}{d^2} \quad (1)$$

Donde F es la carga aplicada al material en [Kgf] y $d = (d_1 + d_2)/2$, es diagonal de la huella promedio en [mm].

A partir del ensayo de dureza Vickers se puede determinar el valor de la tenacidad a la fractura, siempre y cuando aparezcan grietas en los vértices de la huella [16]. Su valor se puede determinar por la siguiente relación:

$$K_{IC} = \Omega \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{F}{C^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (2)$$

Donde Ω es una constante de proporcionalidad y está relacionada con la geometría de la probeta, E el modulo de Young, HV la dureza Vickers, F la carga aplicada y c el radio de la grieta [16].

CAPÍTULO 3

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

En la obtención de polvos cerámicos de óxido de circonio dopados con óxido de itrio u óxido de calcio, fueron usados dos métodos de síntesis: Pechini y precipitación controlada; los materiales usados en cada uno de estos métodos, su pureza y marca son listados en las tablas 3.1 y 3.2 respectivamente.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos basados en ZrO_2 , por el método Pechini.

REACTIVO	MARCA	PUREZA
Etilenglicol $C_2H_6O_2$	Mallinckrodt	99.8%
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	Merck	99.5%
Tetrabutóxido de circonio $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Aldrich	80%
Acetato de itrio $Y[CH_3COOH]_3$	Aldrich	99.9%
Acetato de calcio $Ca[CH_3COOH]_2$	Carlo Erba	99%
Hidróxido de amonio NH_4OH	Mallinckrodt	28%

Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos basados en ZrO_2 , por el método de precipitación controlada.

REACTIVO	MARCA	PUREZA
Oxiclورو de circonio $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Merck	99%
Acetato de calcio $Ca[CH_3COOH]_2$	Carlo Erba	99%

Acetato de itrio $Y(CH_3COOH)_3$	Aldrich	99.9%
Ácido Nítrico HNO_3	Aldrich	65%
Hidróxido de amonio NH_4OH	Mallinckrodt	28%
Dietilamina $[C_2H_5]_2 NH$	Aldrich	98%

3.2. Métodos de síntesis

En esta etapa es de gran importancia obtener un polvo cerámico con partículas nanométricas y baja aglomeración. Para lograr este objetivo se debe tener en cuenta un buen control sobre la mayoría de los parámetros que intervinieron en este proceso, tales como la temperatura, el pH del sistema, las características de los reactivos utilizados. Para obtener los polvos cerámicos de óxido de circonio, dopados con Y_2O_3 ó CaO , fueron estudiados los diagramas de fase, tanto del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 como del sistema ZrO_2 - CaO (ver figura 2.4), con el fin de determinar los porcentajes a utilizar de cada uno de estos óxidos, para estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente.

Los dos métodos utilizados fueron el método del precursor polimérico (Pechini) y el método de precipitación controlada.

3.2.1. El Método Pechini

El procedimiento realizado para sintetizar el compuesto de circonio por el método Pechini, partió del calentamiento de etilenglicol en una plancha calefactora a $70^\circ C$, y luego se le adicionó ácido cítrico en la relación molar 1:4 (etilenglicol: ácido cítrico). Cuando el ácido cítrico se disolvió completamente en el etilenglicol, la solución se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. En estas últimas

condiciones, se agregó el precursor de circonio, el tetrabutóxido de circonio, y luego el dopante, acetato de itrio, o acetato de calcio.

Independientemente del dopante adicionado, la solución debe quedar totalmente transparente para garantizar una completa homogeneidad y distribución de los cationes de interés sobre la solución polimérica. Debido a que el precursor de circonio se hidrolizó al contacto con la solución inicial (etilenglicol + ácido cítrico), se hizo un estudio de la adición de un acomplejante para controlar la formación de precipitado.

Luego de esta etapa, se adicionó hidróxido de amonio, NH_4OH , hasta llevar el sistema a un pH básico. La adición del NH_4OH fue realizada con un dosificador marca Metrohm modelo 775 y el valor del pH de la solución fue medido con un pHmetro marca Metrohm modelo 744. El aumento del pH permite disolver las partículas en suspensión generadas de la hidrólisis del tetrabutóxido de circonio, y también incide sobre la disminución del tamaño de las partículas. Es importante aclarar que al adicionar hidróxido de amonio a la solución, el método Pechini se ve modificado, por tal motivo, a este método se le denominará método Pechini modificado.

Posteriormente, la solución transparente se calentó en una plancha calefactora a una temperatura de 140°C para eliminar el solvente y favorecer las reacciones químicas de poliesterificación, obteniendo al final de este proceso una resina polimérica. Finalmente, esta resina se calcinó en una estufa a una temperatura alrededor de 250°C durante 24 horas, y al término de este tiempo se obtuvo un material sólido blando que se maceró en un mortero de ágata. Esta muestra corresponde al sólido denominado "pre-calcinado". Finalmente se sometió el material al respectivo tratamiento térmico.

Considerando el porcentaje de dopante de los sistemas a trabajar, el diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 figura 2.4.a, muestra que, a concentraciones bajas de óxido de itrio, 1.5 a 3% en moles, se producirá la estabilización completa de una fase tetragonal; es decir, los iones de itrio se incorporan en la estructura cristalina y se formará una solución sólida. En el sistema ZrO_2 - CaO el proceso de incorporación y/o sustitución de cationes es similar al del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , salvo que el porcentaje de óxido de calcio para obtener una fase tetragonal está entre 5 y 6%, figura 2.4.b.

En la tabla 3.3, se muestran los cálculos hechos para obtener polvos cerámicos de óxido de circonio dopados con 3% de Y_2O_3 y 6% de CaO , respectivamente.

Tabla 3.3. Cálculos estequiométricos a partir de los precursores de los cationes de interés para sintetizar ZrO_2 tetragonal por el método Pechini.

Sistema	Etilenglicol	Ácido cítrico	Cantidad de dopante	Cantidad de Tetrabutóxido de circonio TBZ
ZrO_2 - 3% molar Y_2O_3	55.768 mL	52.535 g	Acetato de itrio	35.082 mL
			1.266 g	
ZrO_2 - 6% molar CaO	55.768 mL	52.535 g	Acetato de calcio	36.024 mL
			0.804 g	

En la figura 3.1, se muestra un esquema del método de síntesis de polvos de circonia dopados por el método Pechini.

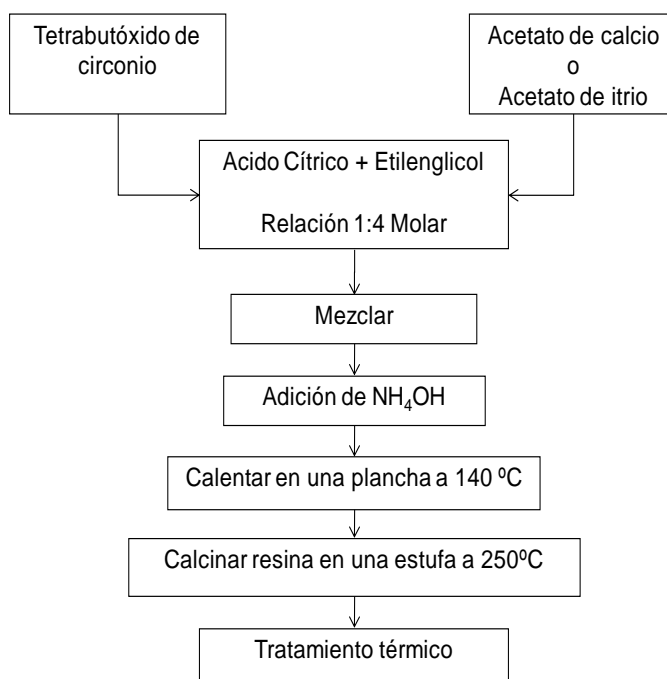


Figura 3.1. Esquema general del método del precursor polimérico “Pechini”

3.2.2. Método de precipitación controlada

Cuando se utilizó este método de síntesis, se disolvieron, en recipientes separados, los precursores de los cationes de interés (oxicloruro de circonio y acetatos de calcio o itrio) en agua destilada y des-ionizada; cada sistema se mantuvo en agitación constante hasta que se logró la completa disolución de las sales, es decir, hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, los sistemas fueron llevados a los respectivos valores de pH los cuales fueron determinados de las curvas de valoración potenciométrica, que fueron obtenidas a partir de los valores de pH, medido con un pH-metro marca Metrohm modelo 744, y del volumen de (NH₄OH) adicionado mediante el uso de un dosificador marca Metrohm modelo 775.

Las soluciones se dejaron envejecer 24 horas y luego se mezclaron utilizando un agitador de alta cizalla, ultraturrax T-50, para favorecer una mezcla íntima entre las suspensiones, luego se filtraron al vacío, utilizando un sistema marca Büchi B-

169, con el fin de eliminar el solvente. Ya que los precursores contienen aniones que se deben eliminar, por ejemplo, los cloruros en el caso del oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2$), el precipitado sólido húmedo se disolvió de nuevo en una solución de dietilamina, utilizando nuevamente el agitador de alta cizalla, la suspensión se dejó envejecer por 24 horas. Este proceso se repitió varias veces hasta eliminar dichos cloruros, su eliminación se verificó con el ensayo de nitrato de plata, el cual consiste en adicionar una gota de nitrato de plata al solvente, producto del filtrado, y determinar si se forma un precipitado blanco que evidencia la presencia de iones de cloro en el solvente. Posteriormente el sólido húmedo se secó en una estufa a $60^{\circ}C$ hasta la completa eliminación del agua. El producto final se maceró utilizando un mortero de ágata.

En cuanto a la cantidad de dopante utilizado en este método, fueron utilizados, 1.5% molar de Y_2O_3 para estudiar la mezcla de fases tetragonal monoclinica y 3% de Y_2O_3 para estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente al igual que un 6% de CaO . Finalmente, se fijaron las cantidades y concentraciones de los precursores para sintetizar el óxido de circonio, dopado con óxido de itrio o calcio, por el método de precipitación controlada, con la estequiometria deseada. Estos cálculos se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Cálculos estequiométricos a partir de los precursores de los cationes de interés para sintetizar ZrO_2 tetragonal por el método de precipitación controlada.

Sistema	Solución de Oxiclورو de circonio	Cantidad de Oxiclورو de circonio	Cantidad de dopante
ZrO_2 - 3% molar Y_2O_3	0.3 M	25.4144 g	Acetato de itrio
			1.266 g
ZrO_2 - 6% molar CaO	0.3 M	24.7499 g	Acetato de calcio
			0.804 g

En la figura 3.2, se muestra un esquema general del método de precipitación controlada.

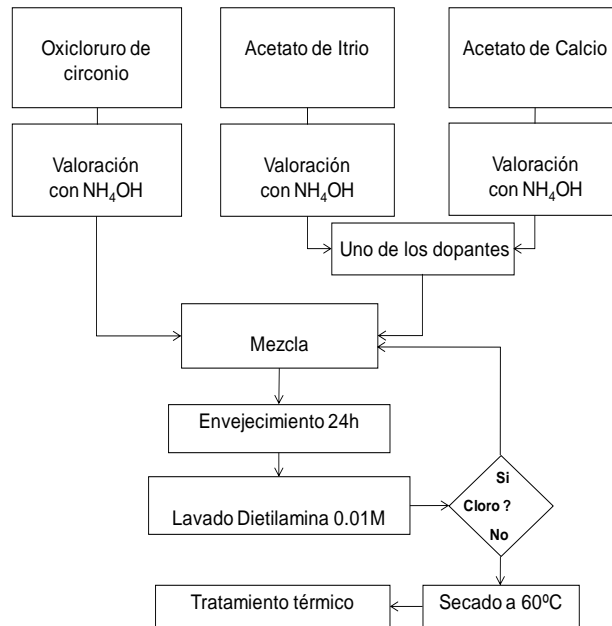


Figura 3.2. Esquema de la síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada.

3.3. Procesamiento cerámico

3.3.1. Prensado uniaxial

Para conformar piezas cerámicas de óxido de circonio y conocer la mejor presión de compactación, se realizó un estudio de la densidad en verde de las piezas, en función de la carga aplicada. Para ello se utilizó una prensa hidráulica uniaxial marca Carver 4350L y un troquel de 13 mm de diámetro en forma de cilindro, en un rango de carga aplicada de 5 a 11 toneladas. Para favorecer la compactación de los polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, fue adicionado un ligante (alcohol polivinílico, PVA, Aldrich 99%), al 1% del peso total de la muestra. Por otro lado, los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini se prensaron sin ligante, debido a la facilidad de su conformación.

Para obtener las densidades en verde, se hicieron medidas de la masa de las pastillas cilíndricas a partir del peso de la muestra, medida en una balanza

analítica adventurer-ohaus, y del volumen de la pieza considerando la geometría de un cilindro cuyo volumen es $V=\pi dh^2/4$, donde d es el diámetro de la pastilla y h es el espesor. Cada una de estas medidas se hizo con un calibrador digital, diez veces consecutivas, y al final se sacó el promedio de cada una de las medidas. La densidad de las pastillas se calculó con la relación $\rho= m/V$.

3.3.2. Sinterización.

Para obtener las piezas cerámicas de óxido de circonio dopado fue necesario sinterizar las piezas conformadas. Los parámetros a considerar durante este proceso fueron las curvas de prensado y las curvas de sinterización, que finalmente definieron tanto la presión óptima de compactación de los polvos cerámicos como la temperatura y tiempo de sinterización de las piezas conformadas con dicho polvos.

Para sinterizar las piezas cerámicas de óxido de circonio se utilizó un horno programable de alta temperatura Carbolite RHF 1600. La rampa de calentamiento se establecieron el fin de eliminar agua ($\sim 100^\circ\text{C}$) y ligante (400°C) presentes en las patillas conformadas. Además, se trabajo con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ para evitar grietas en las pastillas que se podrían generar por la rápida eliminación de estos compuestos. En la figura 3.3 se esquematiza la rampa de calentamiento a la cual se sometieron las piezas cerámicas conformadas.

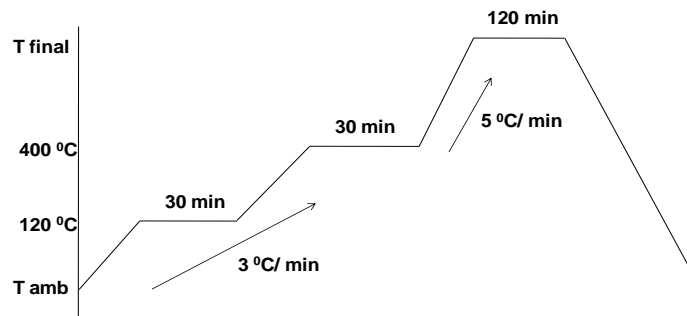


Figura 3.3. Rampa de calentamiento utilizada para sinterizar las piezas cerámicas basadas en óxido de circonio.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier FT-IR

La espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 400 y los 4000 cm^{-1} (de 2.5 a 25 μm). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda λ (μm) o el número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) [17]. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de frecuencias de grupo, que abarca la zona 3600 a 1200 cm^{-1} . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. La región de la huella digital entre 1200 y 400 cm^{-1} es útil para analizar diferencias que se pueden presentar cuando se tienen diferentes cationes metálicos enlazados, ya que se generan cambios importantes en la distribución de bandas en el espectro [17].

Una forma novedosa para el análisis cualitativo y cuantitativo de los espectros de infrarrojo es la deconvolución. Esta consiste en descomponer una banda ancha del espectro de infrarrojo, con el fin de determinar las bandas que la componen, permitiendo conocer el valor de todas las posibles vibraciones que están solapadas. Este procedimiento se realiza tomando el espectro infrarrojo en absorbancia y seleccionando una región específica para su estudio. Se introducen varias funciones matemáticas, dependiendo de la cantidad de bandas esperadas,

de tal forma que todas ellas contribuyan a la reconstrucción del espectro experimental original. La diferencia entre el espectro experimental y el calculado determina la confiabilidad de la deconvolución y por tanto de las bandas que componen el espectro en dicha región. Los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo, se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet IR200 FT-IR. Los espectros se adquirieron acumulando 32 análisis con una resolución de 16 cm^{-1} en el rango entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Las muestras se prepararon mezclando los sólidos en polvo con KBr (Fischer 99.9%) con una relación 1:99 de muestra:KBr para formar una pastilla. La deconvolución se realizó en la región $400\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ del espectro con el programa Fityk, mediante funciones Pseudovoigt.

3.4.2. Análisis térmico diferencial ATD y termogravimétrico TG

Para determinar el comportamiento térmico de los polvos cerámicos sintetizados se utilizó el análisis térmico. Esta técnica comprende un análisis cualitativo y cuantitativo de las temperaturas en las cuales se presenta un fenómeno fisicoquímico en el sistema. Generalmente los resultados se registran en curvas donde la temperatura es la variable independiente y la energía absorbida o liberada y la pérdida o ganancia de peso están como función de ella, como se muestra en la figura 3.4 [18]. En el análisis termogravimétrico se determina la pérdida o ganancia de peso de una fase condensada, debido a una interacción o absorción de la atmosfera como función de la temperatura, mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia del mismo.

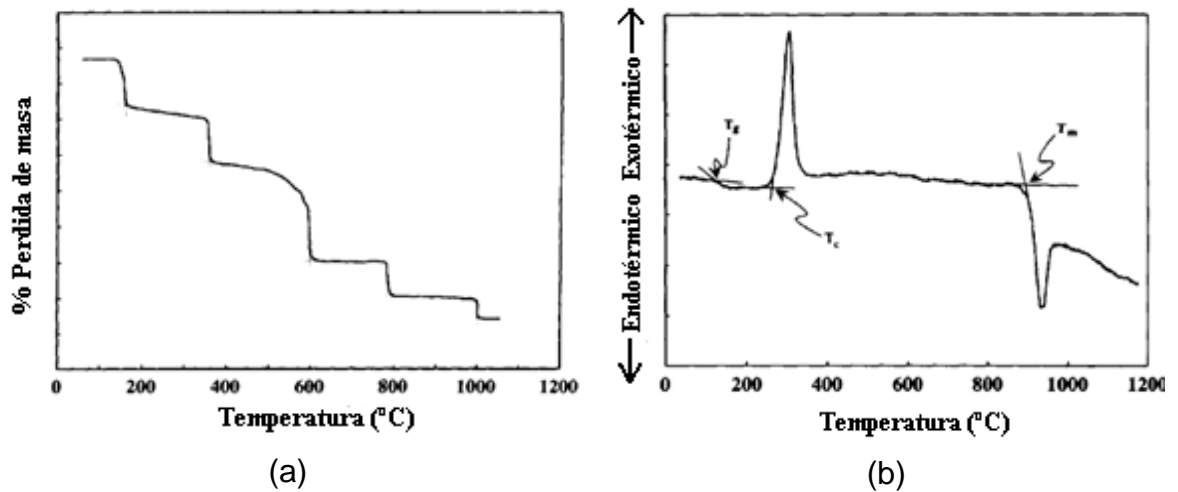


Figura 3.4. Curvas típicas de un análisis (a) termogravimétrico y (b) térmico diferencial

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son O_2 , aire, N_2 , Ar, CO_2 . Una característica fundamental del análisis TG es que permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. El análisis termogravimétrico también se ha utilizado ampliamente para realizar estudios cinéticos de diferentes procesos químicos y físicos que llevan asociada una pérdida de peso [18].

Por otro lado, en el análisis térmico diferencial, la diferencia de temperatura entre una muestra reactiva y una de referencia, no reactiva, es determinada como función del tiempo, arrojando información muy relevante acerca de la temperatura, termodinámica y cinética de las reacciones involucradas en el sistema. En este análisis son detectadas las temperaturas donde ocurren eventos exotérmicos o endotérmicos [18].

Con la información obtenida a partir del análisis térmico se eligió el tratamiento térmico al que se deben someter las muestras. Para realizar el análisis

termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) a las muestras sintetizadas en este trabajo, se utilizó el equipo DSC Q100 de TA Instruments.

3.4.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica extremadamente importante en el campo de la caracterización de materiales, de la cual se obtiene información de la estructura atómica de materiales cristalinos. Tiene una importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. En este trabajo fue de vital importancia la aplicación de la difracción de rayos X para obtener la información de la estructura fina de los materiales obtenidos. Las muestras obtenidas en este trabajo se analizaron mediante la configuración de polvo cristalino. La información que se logró obtener, a partir de los difractogramas de los polvos cerámicos sintetizados, fue la siguiente:

- a) Espaciado interplanar
- b) Índices de Miller hkl
- c) Dimensiones de la celda unidad y tipo de red
- d) Intensidad de las reflexiones
- e) Identificación relativa de los compuestos cristalinos
- f) Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- g) Determinación de tamaños de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Para identificar las fases presentes en cada muestra se usó la base de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) del International Centre

for Diffraction Data (ICDD), que contienen una colección de los difractogramas fichas de una gran cantidad de compuestos orgánicos, inorgánicos entre otros, en fichas o archivos denominados PDF (Powder Diffraction File). Estas fichas están numeradas e indexadas en grupos y contienen información relativa a los espaciados d y las intensidades relativas, así como otros datos relacionados con el tipo de estructura, grupo espacial, parámetros de red, densidad e información experimental. El tamaño de cristalito se determinó mediante la ecuación de Scherrer [19], que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con el ancho del pico más intenso del difractograma de rayos X.

$$D = \frac{k\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (3)$$

donde D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos x utilizada, θ es el ángulo de difracción del pico más intenso, k es la constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0.9) y B es la anchura de pico a la altura media, en radianes.

Para identificar cualitativa y cuantitativamente las fases cristalinas presentes en las muestras sintetizadas en este trabajo, el instrumento utilizado fue un difractómetro marca Rigaku Dmax/III B, utilizando la radiación $K\alpha_1$ del Cu y operando a un voltaje de 40 kV y una corriente de 15 mA, el muestreo se realizó con un paso de 0.02° (2θ) en un tiempo de 2 segundos y en un rango de medición entre 10 y 70° (2θ).

Adicionalmente existe la posibilidad de identificar las fases cristalinas en las muestras que presentan picos de difracción que se superponen (el valor de la distancia interplanar difiere en pequeñas cantidades) y también se pueden determinar con gran precisión todos los parámetros relacionados con la estructura cristalina del material a partir del análisis computacional del difractograma. Este análisis se conoce como el refinamiento Rietveld [20].

3.4.3.1. El Refinamiento Rietveld

En 1969, Hugo Rietveld, inventó un método de análisis computacional para el refinamiento de estructuras cristalinas. Fue diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Este tipo de análisis es conocido como refinamiento Rietveld [20].

El refinamiento Rietveld consiste en ajustar los datos experimentales de una prueba de difracción, a ciertos patrones teóricos como parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc. Este tratamiento se aplica al perfil completo del difractograma suponiendo que el difractograma es la suma de un número muy grande de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y del modelo teórico. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld desempeña un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra [20].

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (4)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma

que se desea ajustar. S_y es una función muy compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible [20,21].

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: la estructura cristalina (celda unitaria, posiciones atómicas, vibraciones térmicas), las características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, micro-tensiones y microdeformaciones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción) [20,21].

La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j Y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F^2_{k,j} \varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + Y_{b,i} \quad (5)$$

donde, $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción, $Y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j , S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j , k representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j , $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, $F^2_{k,j}$ es el factor de estructura de la fase j , $\varphi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_{k,j}$ de la fase j , $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria, A es el factor de absorción el cual depende del

espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción y $Y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción [21].

Así mismo, existen las ecuaciones correspondientes para hacer el modelado de la función patrón ($Y_{b,i}$) y para calcular el factor de estructura ($F^2_{k,j}$), siendo este último el más interesante, cuya ecuación se muestra a continuación.

$$F_k = \sum_j N_j F_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{-Mj} \quad (6)$$

donde F_k es el factor de estructura, N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica, F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j , $(h \ k \ l)$ son los índices de Miller que producen la difracción, x_j, y_j, z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda y e^{-Mj} que es el factor de temperatura [21].

En el refinamiento Rietveld se deben tener en cuenta ciertos criterios de ajuste que indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo teórico propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso ajuste. Así, se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Los criterios de ajuste utilizados son:

- El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. Su valor debe ser próximo a R_{exp} y debe menor a 15 para un buen refinamiento.
- El valor esperado (R_{exp}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).

- Residuo del factor de Bragg (R_B). Indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde.
- El ajuste de “bondad” ($\chi^2=R_{wp}/R_{exp}$). Es la relación entre el patrón pesado y el valor esperado, el valor de χ^2 debe estar entre 1 y 1.3 para un buen ajuste.
- El residuo de minimización (S). Es el residuo de la minimización entre el perfil del difractograma experimental y el calculado, y debe tener el valor mínimo posible, normalmente menor a 1.5 se considera un buen refinamiento.

Y también se deben tener en cuenta los siguientes requisitos: tener una muestra cristalina, identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, contar con un programa (software) para realizar el refinamiento, contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material (grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.), realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 o menor) con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra.

3.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión

Una de las técnicas experimentales óptimas y más utilizadas para el estudio de la morfología y tamaño de las partículas es la microscopia electrónica, en este caso la de transmisión, que se basa en el principio de la radiación de un haz de

electrones sobre un material, para obtener una imagen detallada del material cuando los electrones pasan a través de él. La microscopía electrónica de transmisión (MET) consiste en el uso de electrones de alta energía, 100 kV o superior, los cuales son transmitidos a través de la muestra y posteriormente dispersados y amplificados. Con ello, se permite obtener imágenes con aumentos muy elevados y de una resolución del orden de la longitud de onda de los electrones [22].

Para llevar a cabo el análisis usando el MET se necesita poca cantidad de muestra, la cual se disuelve en un agente dispersante, generalmente alcohol isopropílico y regularmente se somete a procesos de ultrasonido para obtener una dispersión homogénea de las partículas, luego es depositada sobre un porta-muestras que contiene una capa de doble adhesión de grafito. De esta manera, las partículas de muestra quedan adheridas a él [22].

En el caso de las micrografías obtenidas por MET, Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión, JEOL- JEM 1200 EX con un filamento de tungsteno como fuente de electrones, operando a 120kV. Las muestras se montaron sobre una rejilla de cobre con una membrana muy delgada. El procedimiento se llevó a cabo colocando la muestra en etanol y luego se sometió a ultrasonido para romper los posibles aglomerados y obtener imágenes de las partículas primarias. Luego se colocaron unas pequeñas gotas de la suspensión sobre la rejilla, y se dejó secar a temperatura ambiente.

3.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido

Para obtener una imagen mediante un microscopio electrónico de barrido MEB, la superficie de una muestra sólida es barrida con un haz de electrones muy fino de energía elevada, donde el barrido se realiza en línea recta, luego vuelve a la

posición inicial y se desplaza hacia abajo una distancia establecida. Al barrer la superficie se producen distintos tipos de señales. Entre estas señales se pueden incluir; los electrones retro-dispersados, secundarios, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, que son captados por un detector y convertidos en imagen. En general, este tipo de microscopios utilizan cañones termoiónicos que operan entre 5 y 50 kV, lo cual corresponde a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 Å [23].

Las muestras que conducen la electricidad son las mas fáciles de estudiar, sin embargo, se han desarrollado muchas técnicas que permiten obtener imágenes MEB de muestras que no son conductoras; entre ellas, polvos cerámicos. Habitualmente, este tipo de materiales se cubren de una película que suele ser de oro o de grafito. La microscopia de barrido proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido que se pretende estudiar, y obteniendo así información sobre sus propiedades microestructurales [23].

Algunos microscopios electrónicos de barrido cuentan con una sonda EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X), que es una técnica de microanálisis, realizada en conjunto con el MEB. La técnica utiliza rayos X que son emitidos de la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones, para caracterizar así, la composición elemental de la muestra pudiéndose analizar fracciones o fases tan pequeñas como 1 µm. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones del MEB, los electrones de los átomos que forman la superficie de la muestra son expulsados, la vacancia resultante es llenada por un electrón de un nivel superior, y son emitidos rayos X, para equilibrar la diferencia de energías entre los dos electrones. El detector del EDS mide el número de rayos X emitidos contra su energía. La energía de los rayos X es característica del elemento del cual fue emitido. Un espectro de energía contra el conteo relativo de los rayos X detectados es obtenido y se evalúa para determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en la muestra. Los rayos X detectados

se convierten en señales y se procesan en forma de espectros, los cuales consisten en una serie de picos que representan el tipo y la cantidad relativa de cada elemento en la muestra [23].

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron mediante un microscopio JEOL JSM-5410, trabajando a un voltaje de aceleración de 15 kV. En algunos casos, se combinó la técnica de microscopio de barrido con análisis de EDS. Las muestras fueron metalizadas con oro para crear el contraste necesario.

3.4.6. Indentación Vickers

El ensayo de Indentación es un ensayo de dureza que consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material. El ensayo de dureza mide la resistencia de la superficie del material a la penetración por un objeto duro.

La Indentación de las piezas cerámicas de óxido de circonio se realizó con un microindentador marca ZHV Indentec MicroVickers testing ISO 6507 & ASTM E92, con cargas de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 hasta 1000 gf y provisto de un microscopio óptico con aumentos de x100 a x400, un micrómetro o sistema de medición de las diagonales de la huella.

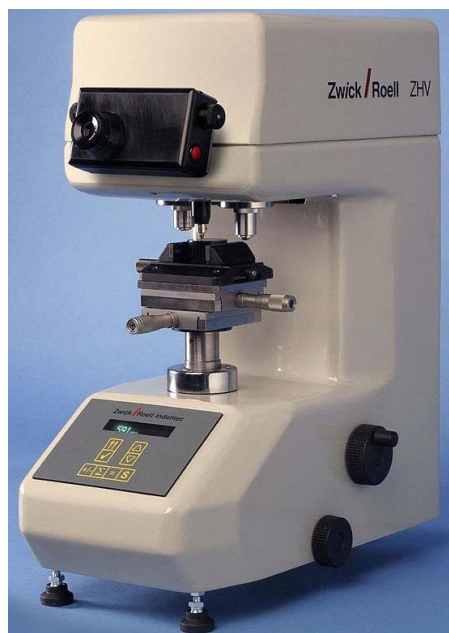


Figura 3.5. Microinductor Vickers Indentec ZHV.

CAPÍTULO 4

4. Síntesis de ZrO_2 por el método Pechini.

En el método Pechini se obtiene una resina polimérica donde se encuentran inmersos los cationes de interés, y es interesante hacerle un seguimiento a su evolución durante el proceso de síntesis.

4.1. Estudio de la formación de la resina

Para estudiar el proceso de conformación de la resina obtenida por el método Pechini, se tomó el espectro infrarrojo a una muestra de la solución en diferentes tiempos. La solución se sometió a una temperatura de 100°C, para la cual la formación de la resina es lenta, permitiendo estudiar su evolución en diferentes instantes de tiempo. Las muestras fueron tomadas cada 15 minutos hasta la formación de la resina polimérica. En la figura 4.1 se observan los espectros obtenidos.

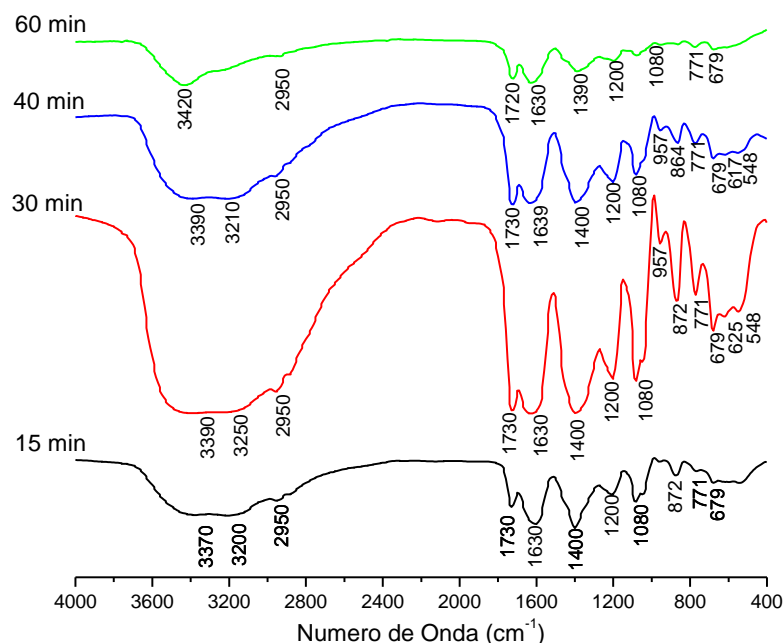
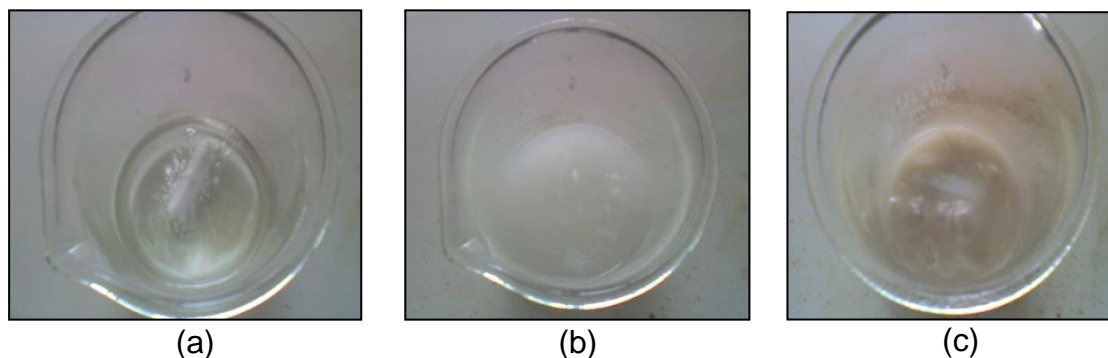


Figura 4.1. Espectros infrarrojos de la evolución de la formación de la resina polimérica. Inicialmente, en todos los espectros se puede observar la banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} , que se puede asignar a la presencia de grupos $-\text{OH}$ del agua, la situada alrededor de 2950 cm^{-1} se puede asociar a la vibración del grupo “OH” del etilenglicol y la situada alrededor de 1630 cm^{-1} que se asocia a la flexión del agua. Las bandas a 1730 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} y 870 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, NO y $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, respectivamente. La banda alrededor de 1400 cm^{-1} se relaciona con la presencia de los nitratos. Las bandas presentes en el rango 795 cm^{-1} a 540 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\text{M}-\text{O}$ y $\text{M}-\text{C}$, donde M puede ser Zr, Y o Ca.

Haciendo un seguimiento de la formación de la resina se puede observar que entre los 15 y 30 min hay un incremento de la intensidad de las bandas de los diferentes grupos funcionales, lo que puede atribuirse a la formación de la gran cadena polimérica (poliesterificación) y al mismo tiempo a la distribución homogénea de los cationes presentes en la resina. Otra posible explicación al aumento drástico de la intensidad de las bandas a los 30 min es la competencia entre la formación de compuestos como nitratos y las reacciones de poliesterificación, en comparación con las intensidades de los espectros entre 45 y 60 min, donde van culminando gradualmente este tipo de reacciones.

En la figura 4.2 se muestra la evolución de la formación de la resina en cada instante del proceso. En estas fotografías se puede observar que la solución de partida (figura 4.2.a), es totalmente transparente y homogénea, y va sufriendo cambios apreciables a simple vista, tanto en el color como en la viscosidad, hasta llegar a la formación de la resina (figura 4.2.i).

Finalmente, la resina se calcinó a una temperatura de 250°C por 24 horas y se obtiene el material de partida para realizar las caracterizaciones respectivas, figura 4.3.



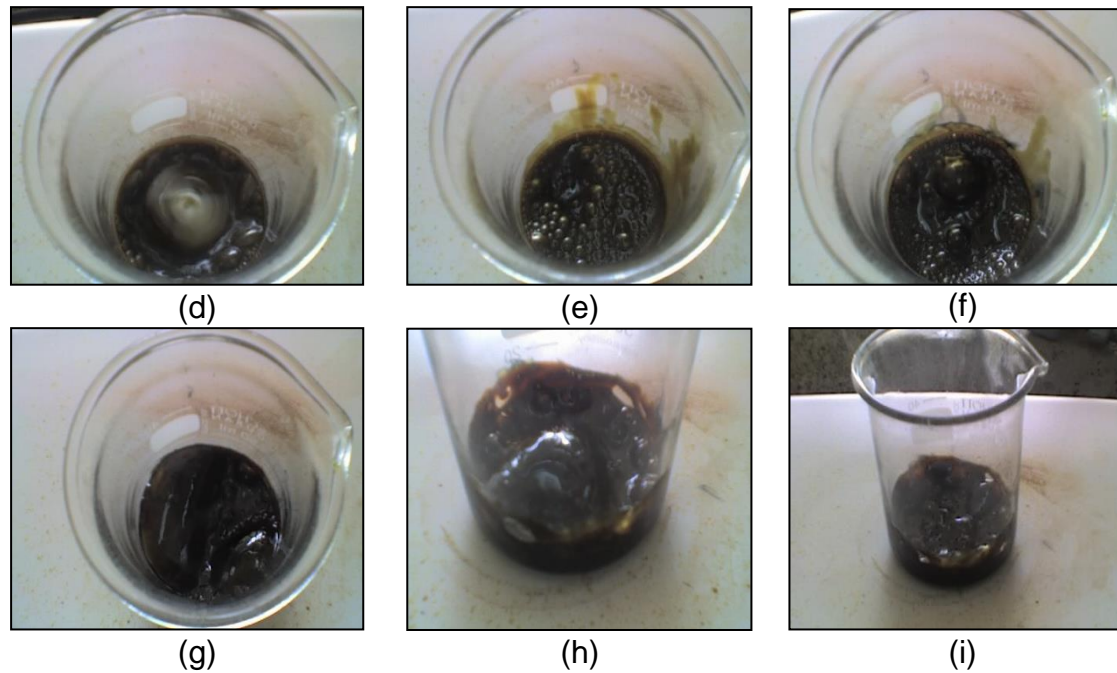


Figura 4.2. Seguimiento de la evolución y formación de la resina polimérica

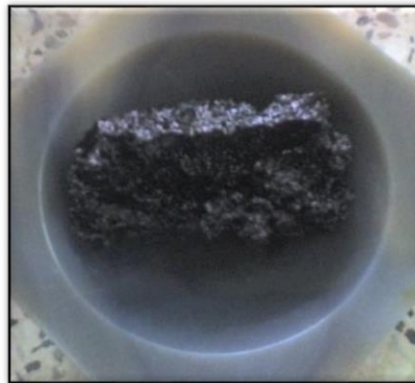


Figura 4.3. Pre-calcinado del material obtenido al final del proceso del método Pechini

4.2. Caracterización de los polvos obtenidos por el método Pechini

Después de obtener los polvos cerámicos fue necesario caracterizarlos para determinar su naturaleza química, estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula, y su comportamiento frente a tratamientos térmicos. Las caracterizaciones realizadas a las muestras en polvo, fueron hechas con técnicas como: el análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD/TG, espectroscopia

infrarroja con transformada rápida de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB). El material de partida fue el pre-calcinado obtenido al final del proceso de síntesis (figura 4.3).

4.2.1. Análisis térmico

Como se había mencionado, se trabajó con dos porcentajes de dopante con el fin de estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 : 3% de Y_2O_3 y 6% de CaO . A continuación se caracterizan térmicamente estos materiales obtenidos.

4.2.1.1. ATD/TG del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3

Los polvos cerámicos obtenidos por Pechini presentan la particularidad de tener gran cantidad de material orgánico en el cual queda inmerso el material final, esto sucede ya que en el método se utilizan tanto ácidos carboxílicos como alcoholes polivinílicos que forman la resina polimérica.

En las figuras 4.4.a y 4.4.b, se muestran las curvas de ATD/TG obtenidas para el pre-calcinado del sistema circonio-itrio. Teniendo en cuenta el análisis térmico diferencial, ATD, figura 4.4.a, sólo se observa un pico exotérmico ancho alrededor de $411.80^{\circ}C$, que debe corresponder al proceso de la oxidación de la fase orgánica del pre-calcinado.

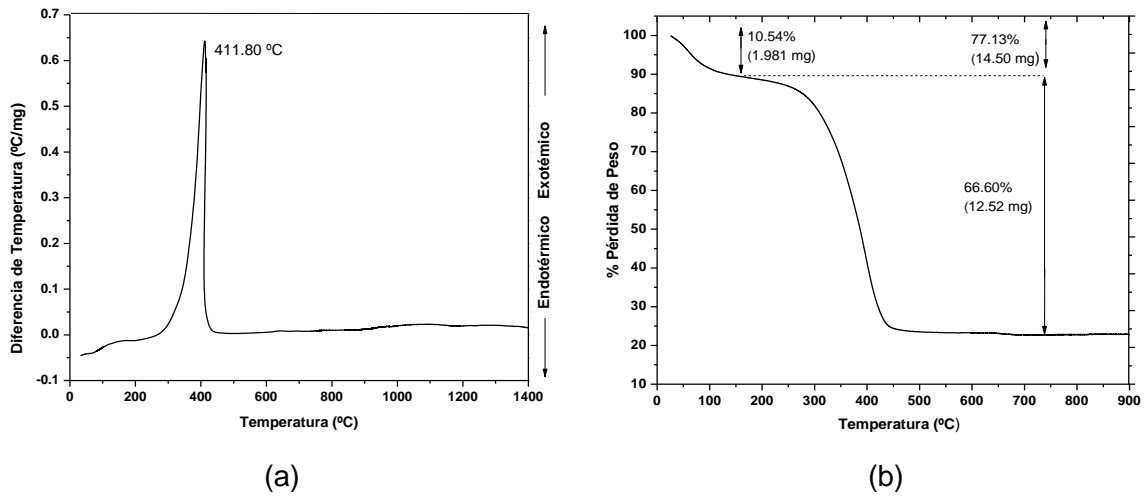


Figura 4.4. Curvas (a) ATD y (b) TG para pre-calcinado del sistema circonio-itrio

En el termograma TG de la figura 4.4.b, se observa que el peso de la muestra alrededor de 200°C, se ha reducido en 10.54%, y a una temperatura alrededor de 500°C se ha reducido en un 66.60%. Esto demuestra la gran cantidad de material orgánico que se elimina en el método Pechini. Como primera conclusión se puede afirmar que a 500°C se elimina este material orgánico

4.2.1.2. ATD/TG del sistema ZrO₂-6%CaO

En las figuras 4.5.a y 4.5.b se muestran las curvas de ATD/TG obtenidas para el pre-calcinado del sistema circonio-calcio. Los resultados son similares al comportamiento del pre-calcinado del sistema de circonio-itrio; la única diferencia está en las temperaturas de oxidación de la fase orgánica que se evidencia a 415.62°C en el ATD, figura 4.5.a, donde nuevamente se encuentra un pico exotérmico ancho; en el termograma de la figura 4.5.b se puede observar una gran pérdida de peso de la muestra alrededor de 200°C, donde ha perdido un 12.07% de peso, y a una temperatura de 500°C, donde el peso ha disminuido en un 63.06%. Para este dopante se encuentra la misma temperatura límite de eliminación total de material orgánico (500°C).

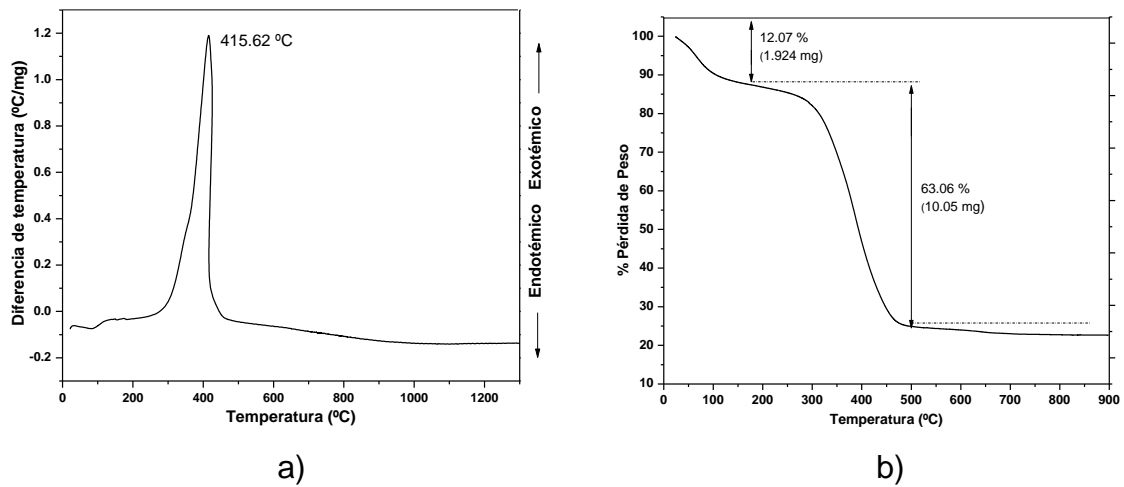


Figura 4.5. Curvas (a) ATD y (b) TG para pre-calcinado del sistema circonio-calcio

Teniendo en cuenta los rangos de temperatura encontrados en el análisis térmico de los sistemas trabajados, se concluye que se puede obtener un material cristalino y libre de elementos orgánicos, a temperaturas mayores o iguales a 600°C, temperatura a partir de la cual el peso de la muestra permanece constante.

En la figura 4.6 se esquematiza el tratamiento térmico utilizado teniendo en cuenta etapas de eliminación de agua (~200°C) y de materiales orgánicos (~400°C), con una velocidad de calentamiento lo suficiente mente baja para garantizar la eliminación total de los compuestos mencionados.

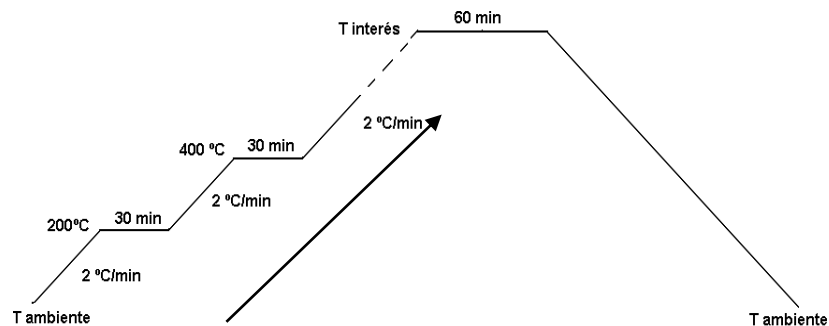


Figura 4.6. Rampa de tratamiento térmico utilizado para obtener los polvos cerámicos de ZrO_2 dopados con CaO o Y_2O_3 obtenidos por el método Pechini.

La temperatura de interés fue de 600, 800 y 1000°C, con el fin de obtener los polvos cerámicos y observar la evolución de la estructura cristalina. A estas temperaturas se obtiene un polvo cerámico de color blanco muy fino, como lo demostraron las caracterizaciones microestructurales.

4.2.2. Espectroscopia infrarroja

4.2.2.1. Espectros de infrarrojo de los pre-calcinados obtenidos

En la figura 4.7, se muestran los espectros IR del material pre-calcinado de los sistemas $ZrO_2-Y_2O_3$ y ZrO_2-CaO respectivamente. En estos espectros se pueden observar bandas muy similares que corresponden a las vibraciones del agua a $\sim 3418\text{ cm}^{-1}$, bandas relacionadas con la flexión del agua H-O-H a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, también están presentes las bandas asociadas a complejos nitrogenados a 1380 cm^{-1} y a la vibración del grupo carboxilo proveniente del ácido cítrico a 1400 y 1707 cm^{-1} .

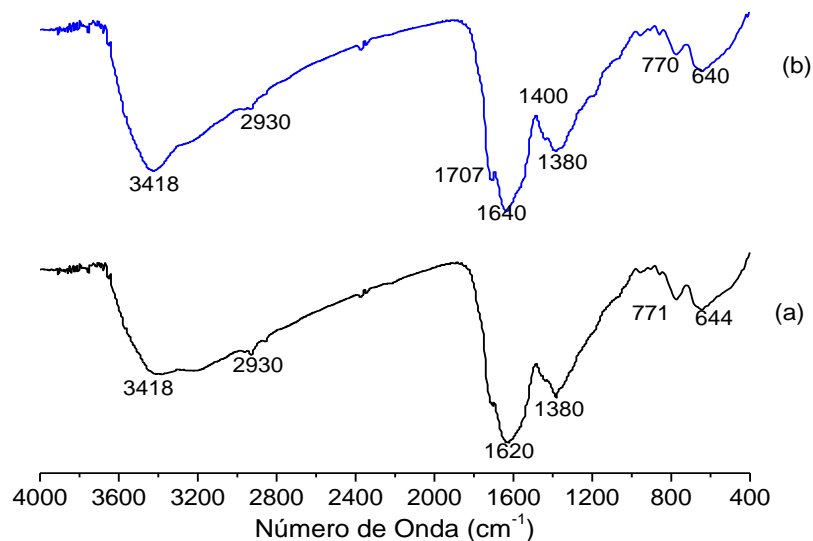


Figura 4.7. Espectros infrarrojos del material pre-calcinado de los sistemas (a) $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ y (b) $ZrO_2-6\%CaO$, obtenido por el método Pechini.

La banda alrededor de 2930 cm^{-1} se puede asociar a la vibración del grupo "OH", del etilenglicol. Finalmente, las bandas que corresponden a vibraciones M-O están alrededor de 771 cm^{-1} , donde M puede ser Zr, Ca o Y, y la banda a $\sim 644\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a la vibración del ZrO_2 .

4.2.2.2. Espectros de infrarrojo del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\% Y}_2\text{O}_3$

Se analizaron muestras de los polvos cerámicos sometidos a temperaturas de 600°C , 800°C y 1000°C . A continuación se muestran los espectros correspondientes.

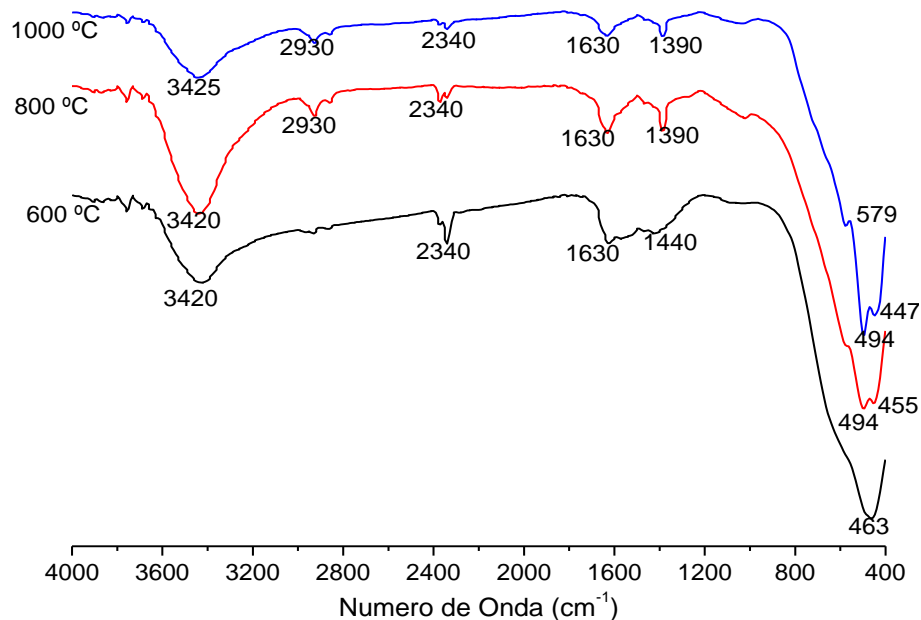


Figura 4.8. Espectros infrarrojos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ obtenidos por Pechini.

La banda ancha típica del agua alrededor de 3420 cm^{-1} , siempre aparecerá en los espectros, a pesar de la temperatura a la cual sea tratada la muestra, debido al agua presente en el KBr con el cual se conforma la pastilla para realizar los espectros de infrarrojo.

También se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones del ZrO_2 , inicialmente a 463 cm^{-1} a 600°C , luego las bandas de 494 cm^{-1} y 455 cm^{-1} a 800°C y posteriormente las bandas situadas a 579 cm^{-1} , 494 cm^{-1} y 447 cm^{-1} en los polvos tratados a una temperatura de 1000°C .

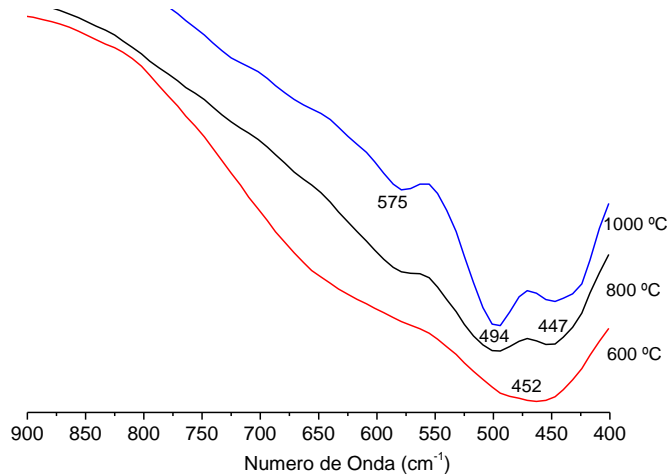


Figura 4.9. Región $900\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ de los espectros infrarrojos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-}3\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ sintetizado por el método Pechini.

De la anterior gráfica, se observa como van apareciendo las bandas asociadas a las vibraciones del ZrO_2 , para las temperaturas de 600°C hasta 1000°C . Particularmente se puede observar un desdoblamiento de las bandas anchas correspondientes a dichas vibraciones y un corrimiento de estas, hacia valores más bajos de número de onda, con el aumento de la temperatura van apareciendo las bandas muy bien definidas situadas en 494 cm^{-1} y 447 cm^{-1} , producto del desdoblamiento de la banda ancha a 452 cm^{-1} y la aparición de un hombro $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas corresponden a la evolución de la estructura tetragonal con la temperatura, donde hay un movimiento de los iones de oxígeno a través del eje c , que provoca el desdoblamiento de las bandas tanto a 800°C como a 1000°C , como se observa en los espectros de infrarrojo.

Con el fin de realizar un análisis más detallado de las bandas que involucran las vibraciones del ZrO_2 , se hizo una deconvolución de los espectros infrarrojos, en

absorbancia a las bandas presentes entre 400 y 900 cm^{-1} ; para las muestras calcinadas a 600°C, 800°C y a 1000°C. El estudio de esta zona del espectro infrarrojo es esencial ya que es aquí donde se ubican las vibraciones exclusivas del material. La deconvolución de estos espectros se muestra en la figura 4.10. En ellos la línea negra corresponde al espectro experimental en absorbancia, y las líneas de colores a las bandas que la compondrían. Las bandas encontradas en los espectros infrarrojos mostrados corresponden al valor central de cada una de las funciones del tipo Pseudovoigt, creadas a partir del programa Fityk, las cuales reconstruyen adecuadamente la banda del espectro infrarrojo experimental, en la región de 1000-400 cm^{-1} .

Según la literatura [24], las bandas encontradas a través de la deconvolución de la región de la huella dactilar de los espectros corresponden a las siguientes vibraciones.

Un estiramiento asimétrico Zr-O-Zr, que corresponde a las bandas situadas alrededor de 575 cm^{-1} , que es el modo activo en el infrarrojo, E_u , de la fase tetragonal del óxido de circonio.

Un estiramiento simétrico Zr-O-Zr, que se evidencia con las bandas alrededor de 494 y 447 cm^{-1} , y que corresponden al modo vibracional activo para IR, ($A_{2u} + E_u$), que normalmente produce una baja resolución (solapamiento de las bandas) del espectro infrarrojo en la región de 400-500 cm^{-1} .

Un estiramiento simétrico O-M-O, donde M es el catión dopante, provocarían un desplazamiento del valor de estas bandas y el solapamiento con otras bandas asociadas a ese tipo de vibraciones. Debido a que no se tiene el óxido de circonio puro, sino dopado, se puede observar una baja resolución en el espectro infrarrojo de la muestra tratada a 600°C, principalmente alrededor de 650 y 452 cm^{-1} .

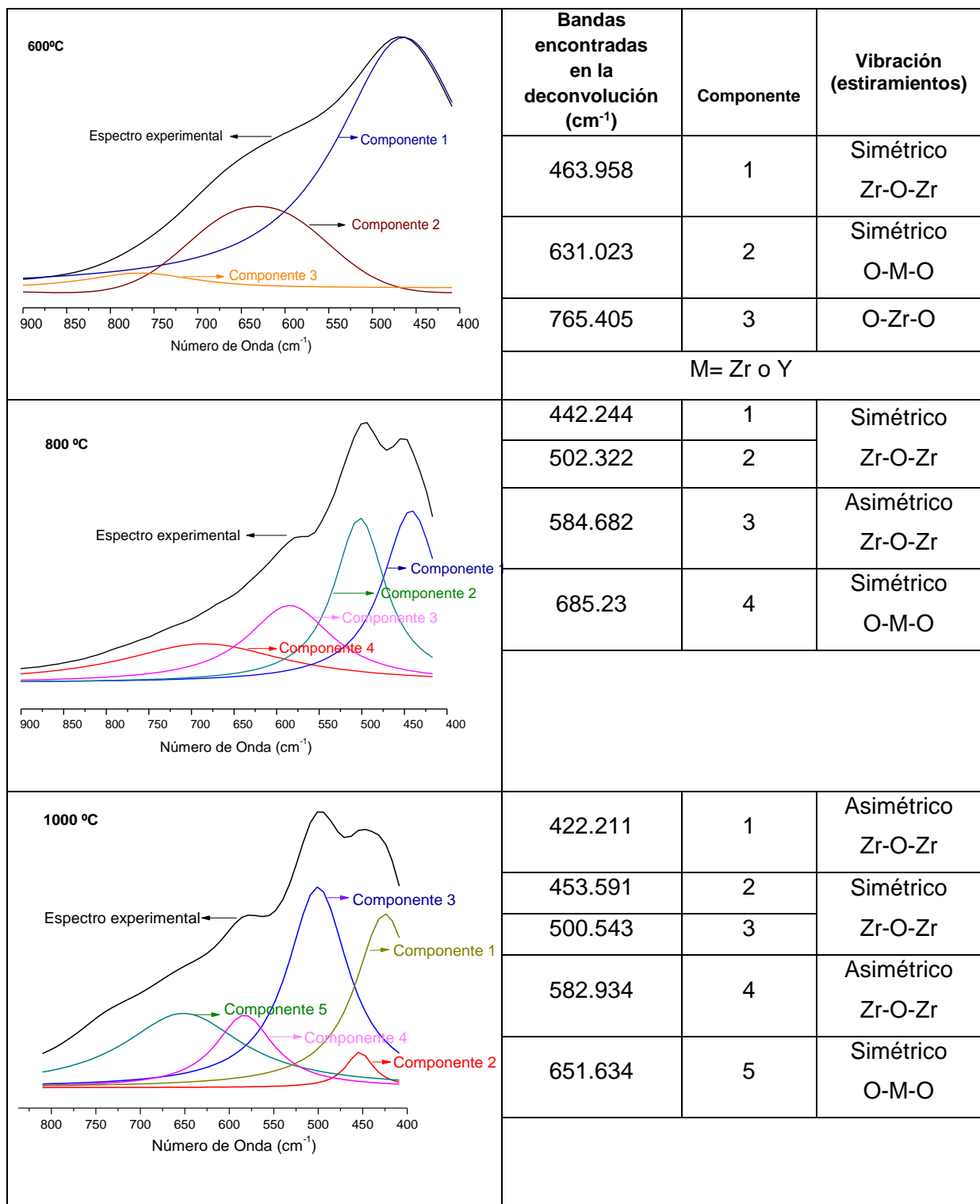


Figura 4.10. Deconvolución de los espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizado por el método Pechini, en la región 1000 a 400 cm^{-1} .

4.2.2.3. Espectros de infrarrojo del sistema $ZrO_2-6\% CaO$

En la figura 4.11 se muestran los espectros infrarrojos de los polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\% CaO$, a diferentes temperaturas.

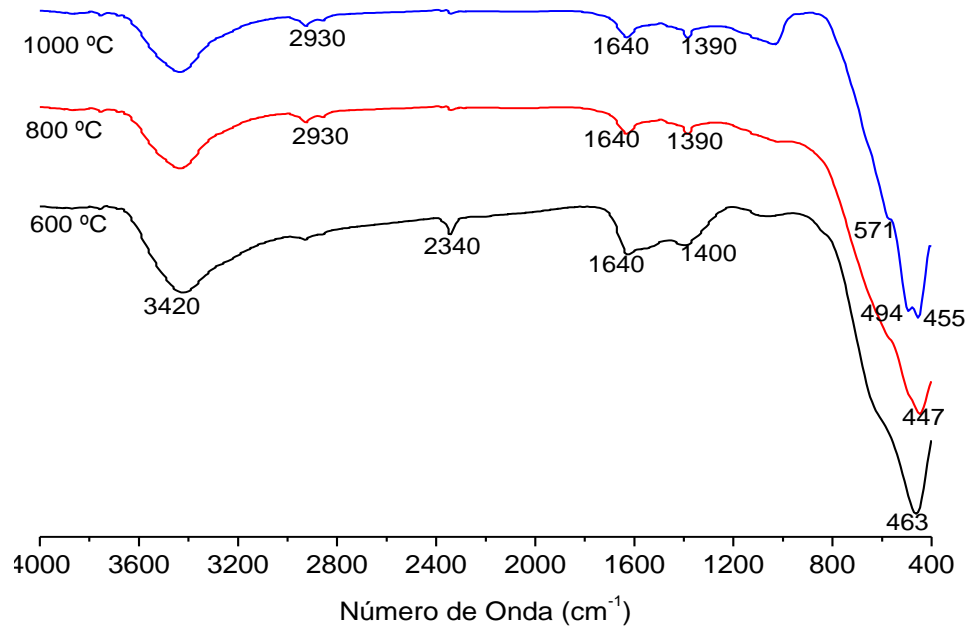


Figura 4.11. Espectros infrarrojos de los sólidos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenidos por el método Pechini.

En estos espectros, se observa nuevamente la banda del agua a 3420 cm^{-1} , debida al agua presente en el KBr y no en las muestras. La banda del CO_2 alrededor de 2340 cm^{-1} , la banda a 1400 cm^{-1} que se relaciona con la presencia de compuestos nitrogenados y de grupos carboxílicos. Las bandas presentes a 463 cm^{-1} en el espectro de $600^\circ C$, a 447 cm^{-1} en el espectro de $800^\circ C$ y las situadas a 571 cm^{-1} , 494 cm^{-1} y 455 cm^{-1} en el espectro de $1000^\circ C$, se pueden asociar a las vibraciones del óxido de circonio dopado. Para realizar un análisis más detallado de los espectros de infrarrojo, se tomó nuevamente la zona del espectro correspondiente a la huella digital del material, $900\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. En la figura 4.12, se muestran estos espectros infrarrojos.

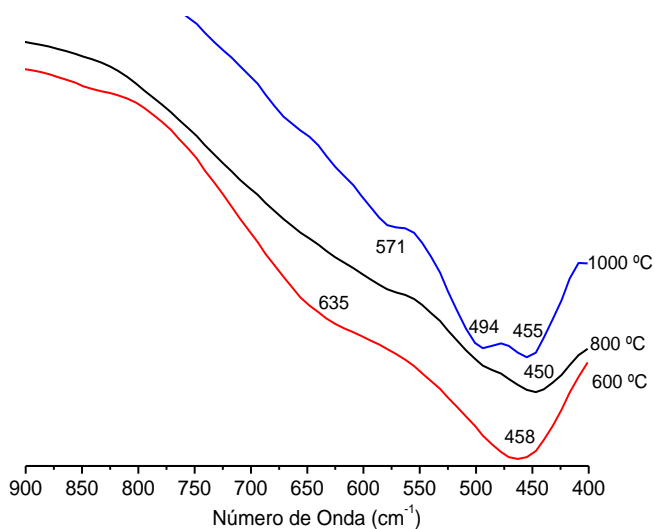


Figura 4.12. Región 1000-400 cm^{-1} de los espectros infrarrojos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$ sintetizado por el método Pechini.

De los espectros se observa un desdoblamiento muy marcado de la banda ancha alrededor de 458 cm^{-1} , en dos bandas alrededor de 455 cm^{-1} y 494 cm^{-1} y la aparición de un hombro $\sim 571 \text{ cm}^{-1}$.

Realizando un estudio mas profundo de cada uno de los espectros se realizó la deconvolución en la zona de 900 a 400 cm^{-1} , este resultado se muestra en la figura 4.13. Los colores de las líneas y la banda que representan, son análogos a los de la figura 4.11. En estos espectros nuevamente se observan las vibraciones asimétricas del Zr-O-Zr, situadas alrededor de 571 cm^{-1} , y el estiramiento simétrico del Zr-O-Zr, se evidencia con las bandas entre $450\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. También se puede observar solapamiento de bandas o bandas anchas, específicamente en el espectro de la muestra del polvo tratado a 600°C , (banda a 635 y 458 cm^{-1}) donde hay poca resolución de las bandas que componen esta región del espectro. Como primera conclusión, a diferencia de los espectros de las muestras dopadas con 3% de Y_2O_3 , en este caso no se presenta una banda alrededor de 420 cm^{-1} , que es una de las bandas representativas del circonia fase monoclinica.

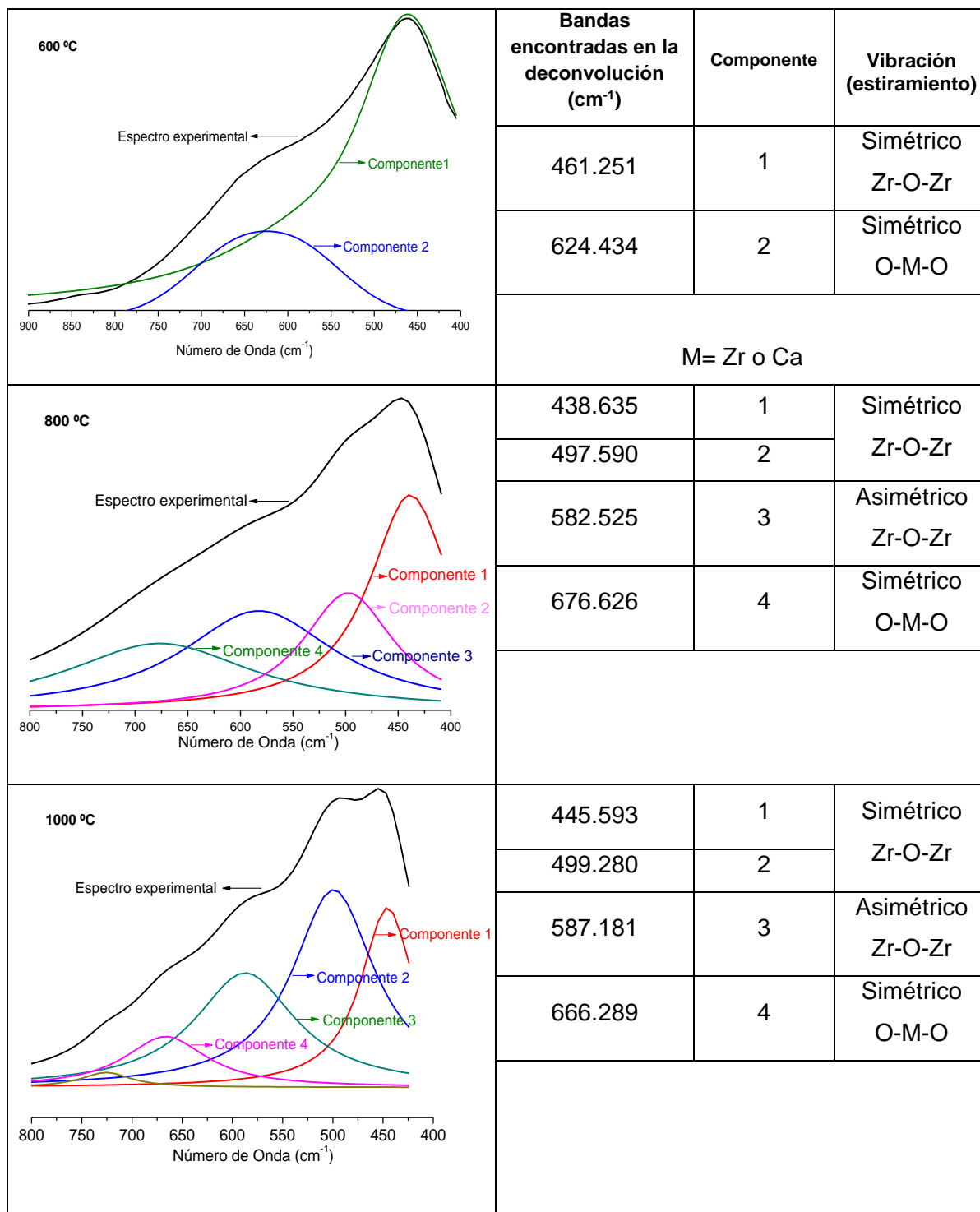


Figura 4.13. Deconvolución de los espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ sintetizados por el método Pechini, en la región 1000 a 400 cm^{-1} .

4.2.3. Difracción de rayos X

4.2.3.1. Difractogramas del material pre-calcinado

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes al pre-calcinado de los sistemas $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

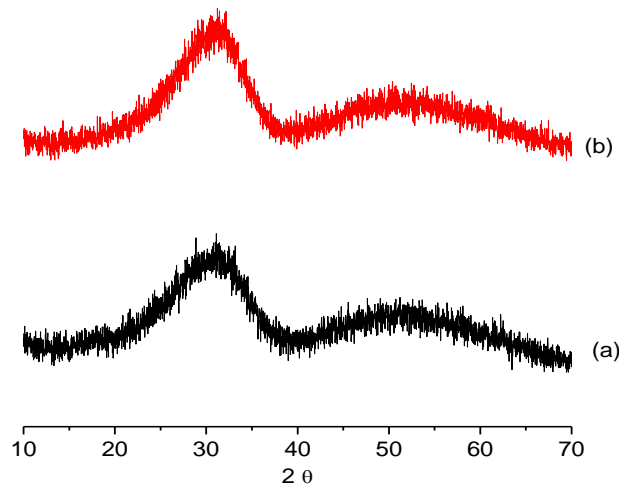


Figura 4.14. Difractogramas de los pre-calcinados de (a) $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$ y (b) $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$

En estos difractogramas se puede observar que este material pre-calcinado es amorfo, independientemente del sistema. Esto está totalmente en concordancia con los espectros infrarrojos de la figura 4.7 donde se pueden apreciar bandas asociadas a material orgánico y debido a esto no hay una fase cristalina en este tipo de material.

4.2.3.2. Difractogramas de las muestras del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\% Y}_2\text{O}_3$

Los sólidos obtenidos del pre-calcinado fueron sometidos a los tratamientos de temperatura establecidos por el análisis térmico previamente realizado. Las temperaturas de estudio fueron 600°C , 800°C y 1000°C , las cuales permitieron obtener polvos cerámicos cristalinos y estudiar la evolución de dichas fases en

función del aumento de la temperatura. A continuación se muestran los difractogramas obtenidos por el sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$.

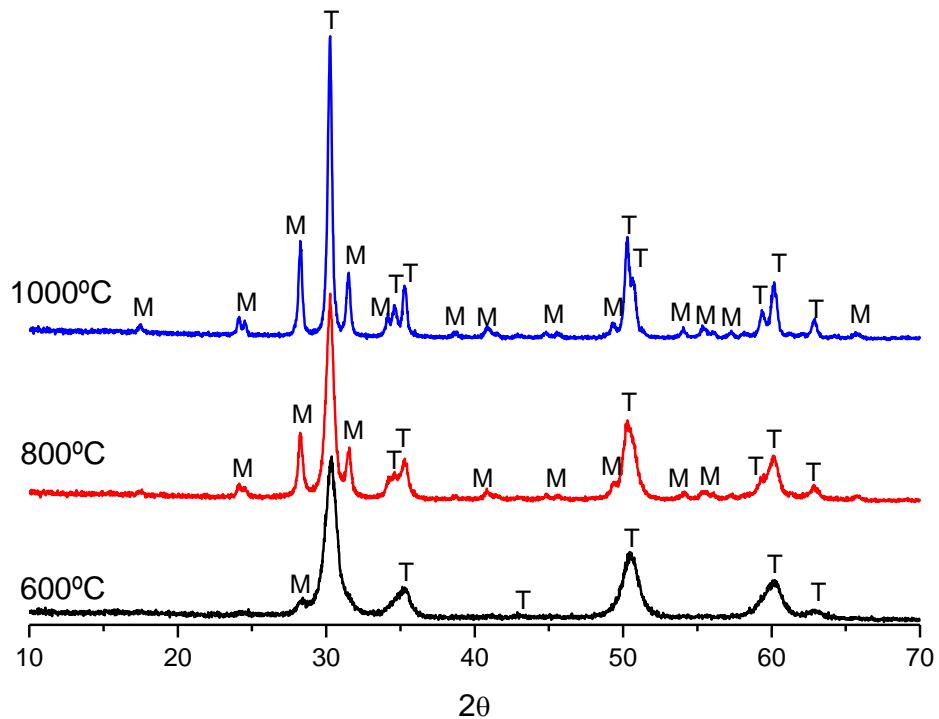


Figura 4.15. Difractogramas de rayos X de los sólidos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, obtenidos por Pechini y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. **M** → óxido de circonio fase monoclinico y **T**→ óxido de circonio fase tetragonal.

En estos difractogramas se pueden observar dos fases cristalinas: La primera de ellas es la fase tetragonal (PDF 88-1007) y la segunda es la monoclinica (PDF 37-1484) [25]. En todos los difractogramas la fase mayoritaria es la fase tetragonal y a medida que la temperatura va aumentando, los picos característicos de la fase monoclinica van apareciendo. Esta transformación de fase se origina en algunas partículas debido al carácter meta-estable de la fase tetragonal. Factores tales como: un cambio de energía libre de la transformación tetragonal-monoclinica, el contenido de vacancias de oxígeno, el tamaño de los cationes y el tamaño de grano crítico para la transformación espontánea, deben ser considerados como parámetros importantes para explicar este fenómeno [26].

La creación de vacancias de oxígeno, así como el valor del radio del catión dopante, en este caso el del Y^{3+} (0.89 Å), mayor que el del circonio (0.79 Å), desempeñan un papel importante en la estabilización de la circonia tetragonal. El porcentaje de dopante de 3% molar de Y_2O_3 , garantizaría la creación de vacancias de oxígeno que ayudarían a retener la fase tetragonal, pero es muy probable que al calcinar en aire y a altas temperaturas, se produzca la aniquilación de estas vacancias, lo que provocaría la desestabilización de una cantidad apreciable de partículas con fase tetragonal y la aparición de la fase monoclinica, estable en esas condiciones [26.]

Para determinar los parámetros de la estructura atómica del material, se le realizó el refinamiento Rietveld a cada uno de los difractogramas estudiados, para ello se utilizó el programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction), un software provisto de todas las herramientas necesarias para realizar este tipo de análisis [27]. La aplicación del refinamiento Rietveld implica disponer de un difractograma de alta calidad y obtener la información estructural y las propiedades físicas y químicas del compuesto; en este caso se parte de la información consignada en las cartas de difracción indexadas en la base de datos del ICDD (International Centre for Difraccion Data) [25], PDF 88-1007 y 37-1484 y del ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), #85322 y #18190, para las fases cristalinas tetragonal y monoclinica, respectivamente.

Primero se realizó el refinamiento Rietveld a la muestra tratada a 600°C. En esta muestra es evidente la aparición de un pico correspondiente a la fase monoclinica, y se observa como fase mayoritaria la fase tetragonal. Se tuvieron en cuenta los datos cristalográficos de estas dos fases cristalinas, tablas 2.3 y 2.4 para realizar el refinamiento mostrado en la figura 4.16.

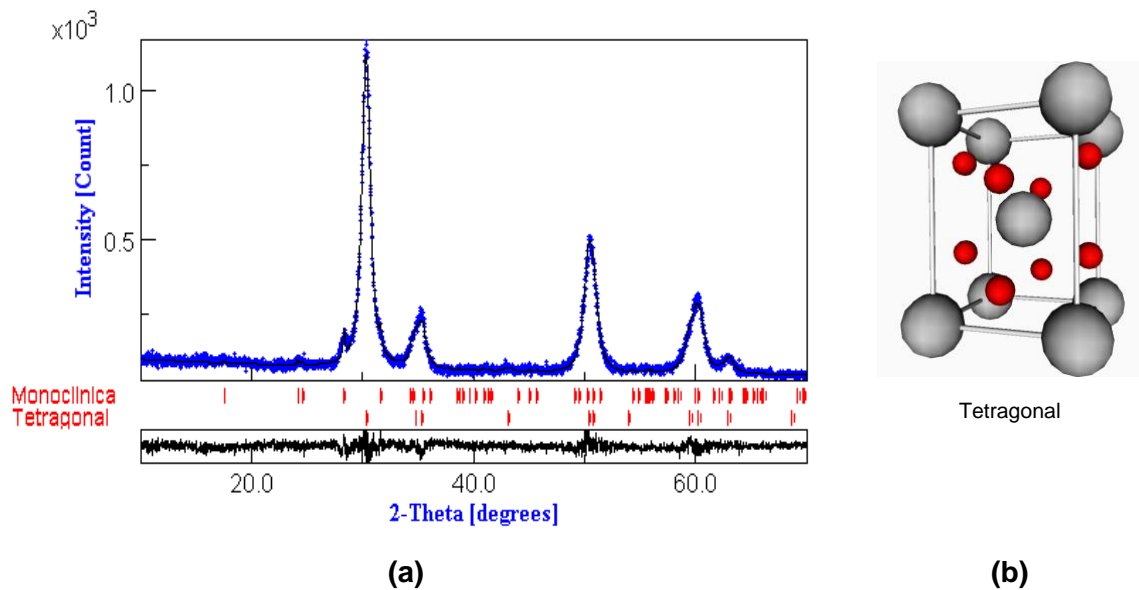


Figura 4.16. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini, tratada a $600^\circ C$, y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.

El refinamiento Rietveld de la muestra tratada a $600^\circ C$, en un análisis cuantitativo permitió obtener la indexación de los picos de difracción, los valores de los parámetros de red, el porcentaje de las fases cristalinas presentes en la muestra, el tamaño del cristalito, las microdeformaciones en la red y la densidad. Estos datos se encuentran consignados en las tablas 4.1 y 4.2.

En la tabla 4.1, se muestra la indexación de cada uno de los picos presentes en el difractograma, la distancia interplanar y la posición 2θ . Estos valores son importantes para resolver la estructura cristalina del material y conocer su estructura y disposición atómica, además se puede determinar la disposición de cada uno de los átomos pertenecientes a la celda unitaria. Estos valores se muestran en la tabla 4.2.

Al realizar un refinamiento Rietveld hay que tener en cuenta los valores de los residuos, los mas importantes son el S y el %Rwp. Cuando estos valores estén entre 0 y 1.5 para S y alrededor de 15 o menos para %Rwp, se garantizará una

acertada elección del patrón o patrones utilizados para resolver la estructura cristalina y atómica a partir del difractograma

Tabla 4.1. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini, y tratada a $600^\circ C$.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLINICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.957909	30.190014	-1	1	1	4	3.160768	28.210817
0	0	2	2	2.589289	34.614390	M: multiplicidad del plano hkl					
1	1	0	4	2.548121	35.191734						
1	0	2	8	2.102761	42.978653						
1	1	2	8	1.816174	50.191641						
2	0	0	4	1.801794	50.620340						
2	0	1	8	1.701732	53.828476						
1	0	3	8	1.556796	59.312860						
2	1	1	16	1.538783	60.078133						
2	0	2	8	1.478954	62.777328						
2	1	2	16	1.368208	68.526931						

Tabla 4.2. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, obtenida por Pechini, y tratada a $600^\circ C$.

Residuos del refinamiento	S= 1.14 Rwp (%) = 11.12 Rb (%) = 8.37 Rexp (%) = 9.68	
% Fases	Fase Tetragonal 92.4 %	Fase Monoclínica 7.6 %
Parámetros de red	a : 3.6035 Å c : 5.1785 Å	-
Tamaño de cristalito	D_T : 136.5801 Å	-
Microdeformación de la red	0.00392	-
Densidad (g/cm ³)	6.08	5.82

En este caso los valores están en el rango establecido y como se puede observar se tiene una mezcla de fases donde la fase tetragonal es la mayoritaria con un 92.4% en peso. Además se obtienen los parámetros de red de la celda unitaria, la cual tiene una pequeña deformación, que generalmente es debida a la simetría cristalina y/o a la incorporación de átomos en la red, como es evidente para las muestras estudiadas. Se encontró que para esta muestra el tamaño de cristalito es de alrededor de 13.6 nm y la densidad es de 6.08 g/cm^3 , valor que concuerda con el reportado en la literatura para la circonia tetragonal.

Posteriormente se realizó el refinamiento Rietveld para la muestra tratada a 800°C , los resultados del refinamiento se muestran en la figura 4.17. El análisis de este difractograma se realizó teniendo en cuenta los mismos parámetros cristalográficos utilizados en la muestra tratada a 600°C , puesto que también se presenta una mezcla de fases tetragonal y monoclinica. Los datos extraídos del análisis cuantitativo del refinamiento están consignados en la tabla 4.3 y 4.4.

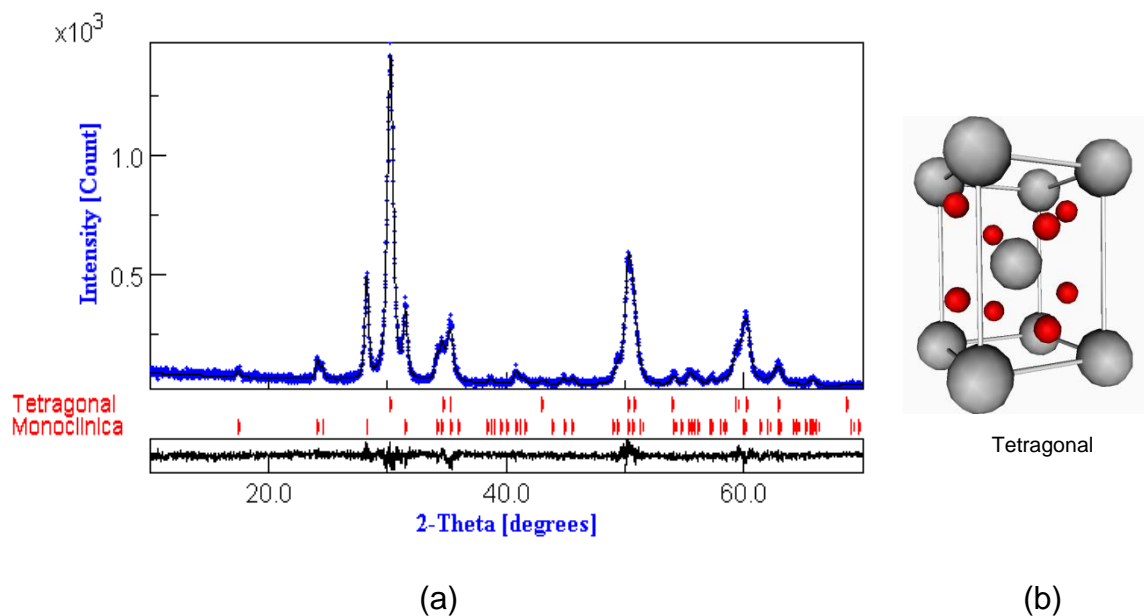


Figura 4.17. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ obtenida por Pechini, tratada a 800°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.

En esta muestra, es evidente la aparición de la fase monoclinica en un porcentaje más alto, pues hay mas planos de difracción característicos de la circonia monoclinica tal y como se aprecia en la tabla 4.3. Sin embargo, la fase tetragonal de la circonia sigue siendo la fase mayoritaria. En la tabla 4.4, se consignaron los datos de la estructura cristalina, tanto de la circonia tetragonal como de la circonia monoclinica. Estos datos permitieron determinar las dimensiones y características de la celda unitaria. Los valores de S y Rwp están comprendidos en el rango confiable para un buen refinamiento. En esta muestra hay mayor cantidad de fase monoclinica (27.87%) respecto a la muestra tratada a 600 °C, lo que se puede asociar a una perdida de vacancias de oxígeno promovida por el aumento de la temperatura.

Tabla 4.3. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.

INDEXACION											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLINICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2theta
1	0	1	8	2.959564	30.172737	1	0	0	2	5.087829	17.416193
0	0	2	2	2.592853	34.565311	0	1	1	4	3.697054	24.051942
1	1	0	4	2.548540	35.185764	1	1	0	4	3.636749	24.456888
1	0	2	8	2.104786	42.935242	-1	1	1	4	3.163413	28.186743
1	1	2	8	1.817554	50.150881	1	1	1	4	2.843727	31.432900
2	0	0	4	1.802090	50.611441	0	0	2	2	2.628507	34.082010
2	0	1	8	1.702234	53.811322	0	2	0	2	2.600148	34.465297
1	0	3	8	1.558587	59.237933	0	1	2	4	2.345869	38.339067
2	1	1	16	1.539200	60.060170	-2	1	1	4	2.214277	40.715252
2	0	2	8	1.479782	62.738251	1	1	2	4	2.024122	44.736756
2	1	2	16	1.368895	68.487743	-2	0	2	2	1.992835	45.478090
M: multiplicidad del plano hkl						0	2	2	4	1.848527	49.254109
						2	0	2	2	1.698280	53.946752
						2	2	1	4	1.660594	55.274247
						3	1	0	4	1.612366	57.076469

Tabla 4.4. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.

Residuos del refinamiento	S= 1.13 Rwp (%) = 11.58 Rb (%) = 8.46 Rexp (%) = 10.21	
% Fases	Fase Tetragonal 72.13 %	Fase Monoclínica 27.87%
Parámetros de red	a : 3.6044 Å c : 5.1859 Å	a: 5.1532 Å b: 5.1990 Å c: 5.3242 Å β : 99.1317 °
Tamaño de cristalito:	D _T : 244.9523 Å	D _M : 482.9133 Å
Microdeformación de la red	0.0029	0.0017
Densidad (g/cm ³)	6.07	5.81

También se determinaron las dimensiones de la celda unitaria para ambas fases cristalinas. El tamaño de cristalito tetragonal (24.5 nm) aumentó con respecto al de la muestra anterior; esto se debe a la dependencia que tiene esta propiedad con la temperatura. Las microdeformaciones de la red nuevamente son debidas a la simetría compleja que presentan las estructuras tetragonal y monoclínica. La densidad encontrada esta de acuerdo con el valor referenciado para ambas estructuras cristalinas

Finalmente, se hizo el refinamiento Rietveld de la muestra tratada a 1000°C. En esta muestra son más evidentes los picos de difracción de la fase monoclínica, pero la fase tetragonal sigue siendo mayoritaria. En la figura 4.18, se muestra el refinamiento realizado al difractograma de rayos X. Los datos extraídos del refinamiento de la estructura mediante el método Rietveld se muestran en las tablas 4.5 y 4.6.

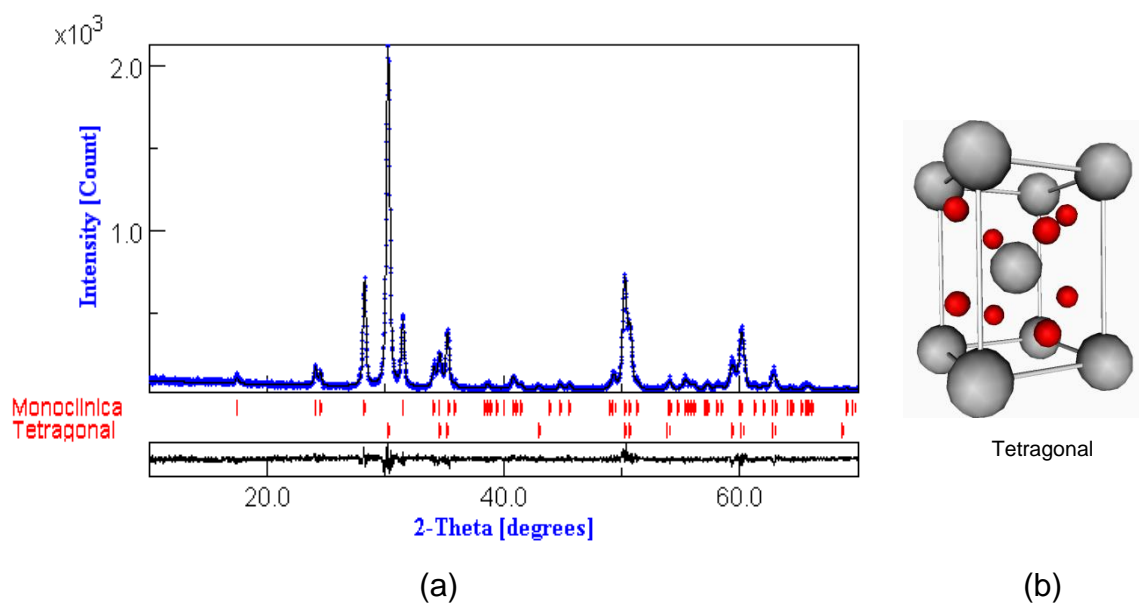


Figura 4.18. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini, tratada a $1000^\circ C$ y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.

Tabla 4.5. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini, y tratada a $1000^\circ C$.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLINICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.95696	30.199914	1	0	0	2	5.082590	17.434285
0	0	2	2	2.590089	34.603360	0	1	1	4	3.695606	24.061509
1	1	0	4	2.546530	35.214441	1	1	0	4	3.633450	24.479438
1	0	2	8	2.102741	42.979064	-1	1	1	4	3.160768	28.210817
1	1	2	8	1.815873	50.200526	1	1	1	4	2.842500	31.446819
2	0	0	4	1.800668	50.654206	0	0	2	2	2.628519	34.081854
2	0	1	8	1.700841	53.858962	0	2	0	2	2.598122	34.493010
1	0	3	8	1.557006	59.304080	0	1	2	4	2.345505	38.345248
2	1	1	16	1.537948	60.114078	-2	1	1	4	2.211910	40.760742
2	0	2	8	1.478481	62.799723	1	1	2	4	2.023808	44.744054
2	1	2	16	1.367709	68.555364	-2	0	2	2	1.9911027	45.519891
M: multiplicidad del plano hkl						0	2	2	4	1.8478031	49.274698
						2	0	2	2	1.6977997	53.963267
						2	2	1	4	1.6601334	55.290897
						3	1	0	4	1.6107446	57.139210

En la tabla 4.5, se observa la indexación de cada uno de los picos del difractograma, en este caso también se presentan las fases cristalinas monoclinica y tetragonal, siendo esta última la fase mayoritaria, esto se puede apreciar con la intensidad generada por la familia de planos, {110} (ocho planos pertenecientes a esta familia), de la fase tetragonal, (aunque la intensidad del difractograma también se puede ver afectada por factores instrumentales).

De la tabla 4.6, se tiene que el porcentaje de fase tetragonal en la muestra es de 64.08%, un porcentaje considerable que permite determinar las dimensiones de su celda unitaria y sus características atómicas. Teniendo en cuenta el valor del tamaño de cristalito (61.5 nm) se observa que este es mayor al de las muestras tratadas a 600°C y a 800°C, lo que corresponde a una dependencia del crecimiento del cristalito con el aumento de la temperatura.

Tabla 4.6. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, obtenida por Pechini, y tratada a 1000°C.

Residuos del refinamiento	S= 1.18 Rwp (%) = 12.94 Rb (%) = 9.59 Rexp (%) = 10.87	
% Fases	Fase Tetragonal 64.08 %	Fase Monoclinica 35.92%
Parámetros de red	a : 3.6013 Å c : 5.1801 Å	a: 5.1472 Å b: 5.1963 Å c: 5.3238 Å β: 99.0960 °
Tamaño de cristalito	DT: 615.8045 Å	DM :921.4129 Å
Microdeformación de la red	0.0017	0.0021
Densidad (g/cm ³)	6.09	5.82

Para realizar un análisis global de la evolución de la estructura cristalina del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, se hizo una gráfica del tamaño de cristalito en función de la temperatura y otra del cociente de los parámetros de red de la fase tetragonal c/a en función de la temperatura (figura 4.19). De estas gráficas se puede observar el aumento del tamaño de cristalito por el efecto del aumento de la

temperatura, pues se parte de un tamaño de 13.6 nm a 600°C y se llega uno de 61.5 nm a 1000°C.

Enfatizando en las dimensiones de la celda unitaria tetragonal, la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenida por Pechini y tratada a 800°C, tiene el mayor valor de c/a , por lo cual se considera que ésta muestra tiene mayor tetragonalidad que las otras, lo que se observa en la figura 4.19.

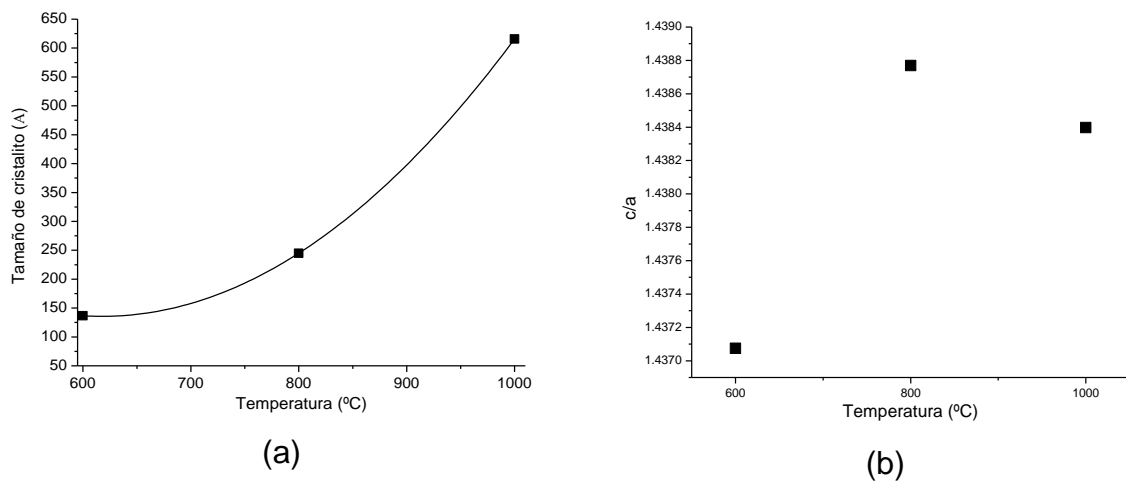


Figura 4.19. Graficas de (a) tamaño de cristalito vs temperatura y (b) parámetros de red fase tetragonal c/a vs temperatura, del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenido por Pechini.

4.2.3.3. Difractogramas de las muestras del sistema $ZrO_2-6\% CaO$

En la figura 4.20, se presenta el difractograma del polvo cerámico tratado a 600°, el cual presenta, a simple vista, una estructura cúbica o una mezcla de fases tetragonal-cúbica [28]. Los picos de difracción de las fases tetragonal y cúbica difieren en pequeñas decimas de grado, lo cual dificulta su distinción.

Con el refinamiento Rietveld se pudo establecer que la muestra obtenida corresponde a un sólido con fase tetragonal y no con fase cúbica. La fase

mayoritaria es la fase tetragonal (PDF 88-1007) y para las temperaturas de 800°C y 1000°C se puede también observar picos de la fase monoclinica (PDF 37-1484).

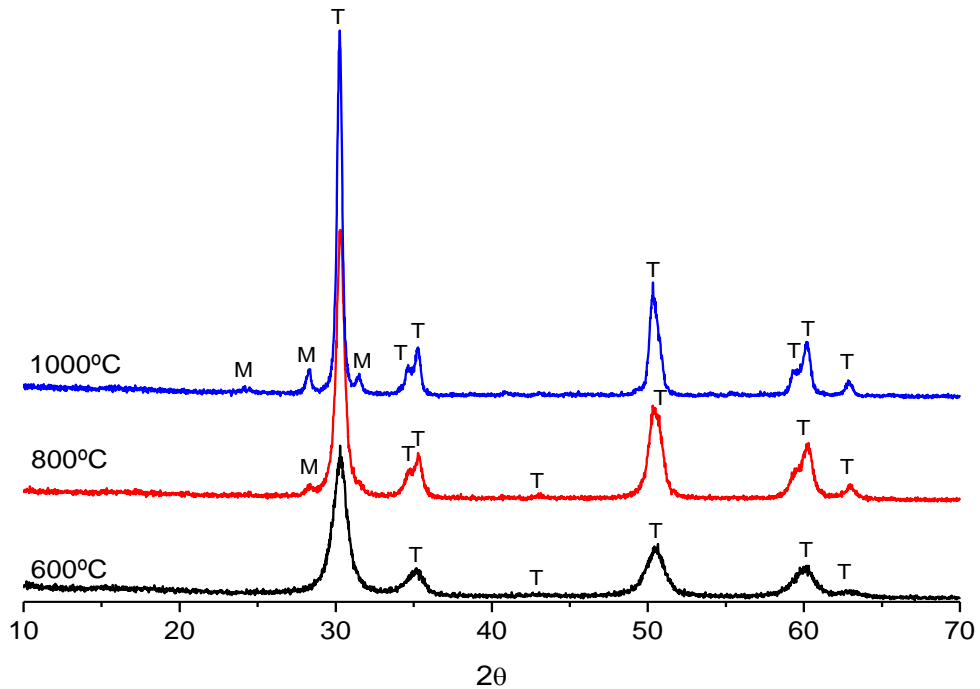


Figura 4.20. Difractogramas de rayos X de los sólidos del sistema ZrO₂-6%CaO obtenidos por Pechini y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. **M** → óxido de circonio fase monoclinico y **T**→ óxido de circonio fase tetragonal.

A cada uno de los anteriores difractogramas, se les hizo refinamiento Rietveld y se encontraron los parámetros más importantes de la estructura atómica. Este análisis, para la muestra tratada a 600°C, se presenta en la figura 4.21.

Como se puede observar, el patrón de difracción de rayos X de la fase cúbica desaparece, es decir, que no contribuye en el perfil de línea calculado para el difractograma experimental, y sólo queda como referente la fase tetragonal. Esto se logra mediante un proceso iterativo, haciendo que los residuos del refinamiento estén en el rango de confianza, determinando así los datos cristalográficos que se ajustan adecuadamente al difractograma experimental, que en este caso corresponden a la fase tetragonal.

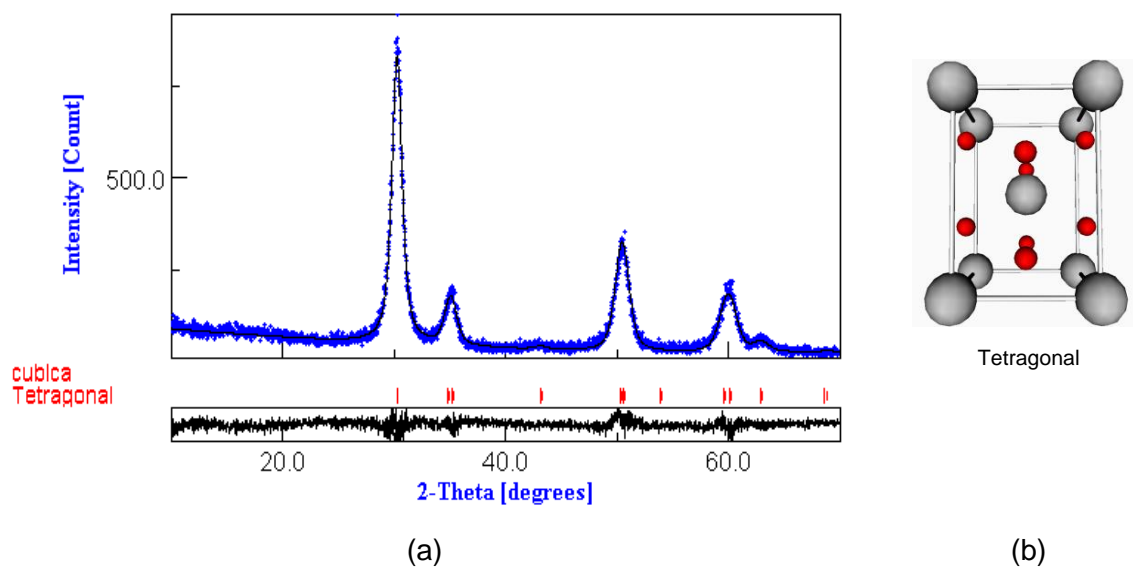


Figura 4.21. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, tratada a $600^\circ C$ y (b) celda unitaria de estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.

En las tablas 4.7 y 4.8, se presentan los datos obtenidos del refinamiento Rietveld en modo de análisis cuantitativo.

Tabla 4.7. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenida por Pechini, y tratada a $600^\circ C$.

INDEXACION FASE TETRAGONAL					
h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.958004	30.189028
0	0	2	2	2.579824	34.745414
1	1	0	4	2.552790	35.125279
1	0	2	8	2.098982	43.059881
1	1	2	8	1.814577	50.238858
2	0	0	4	1.805095	50.521258
2	0	1	8	1.703834	53.756722
1	0	3	8	1.552690	59.485511
2	1	1	16	1.540851	59.989216
2	0	2	8	1.479002	62.775098
2	1	2	16	1.368605	68.504237

Tabla 4.8. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, y tratada a $600^\circ C$.

Residuos del refinamiento	S= 1.17 Rwp (%) = 12.91 Rb (%) = 9.64 Rexp (%) = 10.97
% Fases	Tetragonal 100 %
Parámetros de red	a : 3.6101 Å c : 5.1596 Å
Tamaño de cristalito	DT: 124.7214 Å
Microdeformación de la red	0.0065
Densidad (g/cm^3)	6.082

En esta muestra, la fase cristalina presente es solamente la tetragonal con un tamaño de cristalito de ~ 12.4 nm, dimensiones de la celda unitaria para a de 3.6101 Å y para c de 5.1596 Å y una densidad de $6.082 g/cm^3$.

También se hizo el refinamiento Rietveld a la muestra tratada a $800^\circ C$, este resultado se muestra a continuación en la figura 4.22.

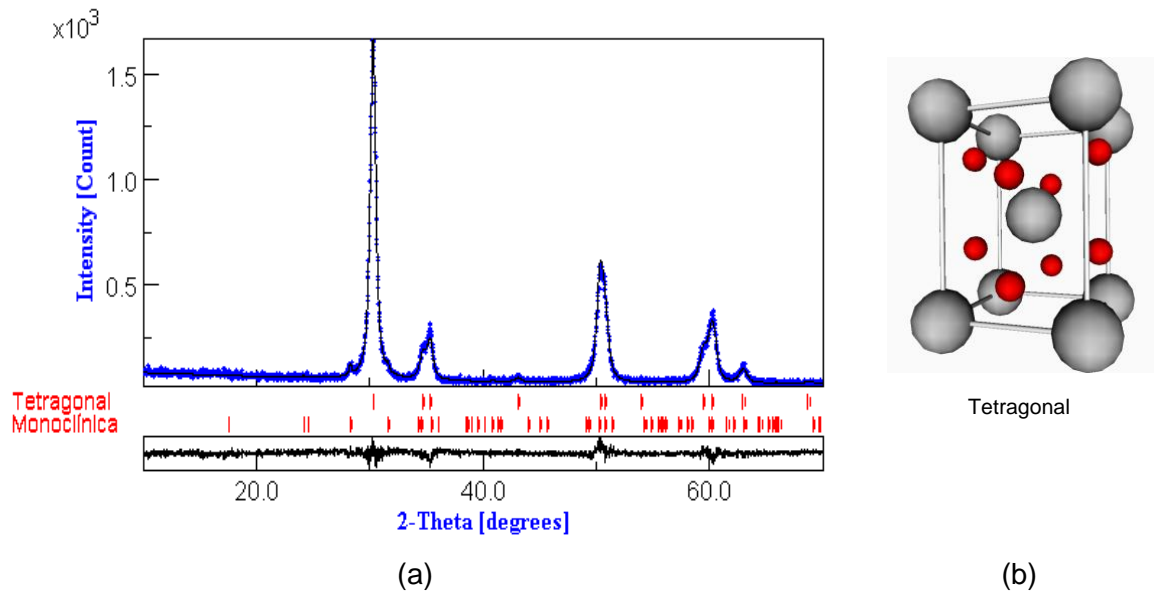


Figura 4.22. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, obtenida por Pechini, tratada a $800^\circ C$ y (b) celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.

Los datos del refinamiento Rietveld se muestran en las tablas 4.9 y 4.10.

Tabla 4.9. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.

INDEXACION											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLINICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.957656	30.192661	-1	1	1	4	3.626544	28.193645
0	0	2	2	2.590362	34.599596	M: Multiplicidad de los planos hkl					
1	1	0	4	2.547286	35.203640						
1	0	2	8	2.103100	42.971360						
1	1	2	8	1.816241	50.189637						
2	0	0	4	1.801203	50.638099						
2	0	1	8	1.701311	53.842876						
1	0	3	8	1.557226	59.294865						
2	1	1	16	1.538379	60.095503						
2	0	2	8	1.478828	62.783315						
2	1	2	16	1.368043	68.536339						

Tabla 4.10. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO, obtenida por Pechini, y tratada a 800°C.

Residuos del refinamiento	S= 1.17 Rwp(%): 11.81 Rb(%): 8.56 Rexp(%): 9.82	
% Fases	Fase Tetragonal 97.13 %	Fase Monoclínica 2.87 %
Parámetros de red	a : 3.6024 Å c : 5.1807 Å	-
Tamaño de cristalito	DT: 228.9638 Å	-
Microdeformaciones de la red	0.0026	-
Densidad (g/cm ³)	5.94	-

Se observa la aparición de un pico de difracción de la fase monoclinica correspondiente al plano (-111); representando un 2.87 % para esta fase, en comparación con un 97.13% de la fase tetragonal (fase mayoritaria). El tamaño de cristalito tetragonal es de 22.9 nm, valor que es mayor el del material tratado a

600°C. La densidad calculada de este material es de 5.94 g/cm³. Finalmente, se le realizó el refinamiento Rietveld a la muestra tratada a 1000 °C.

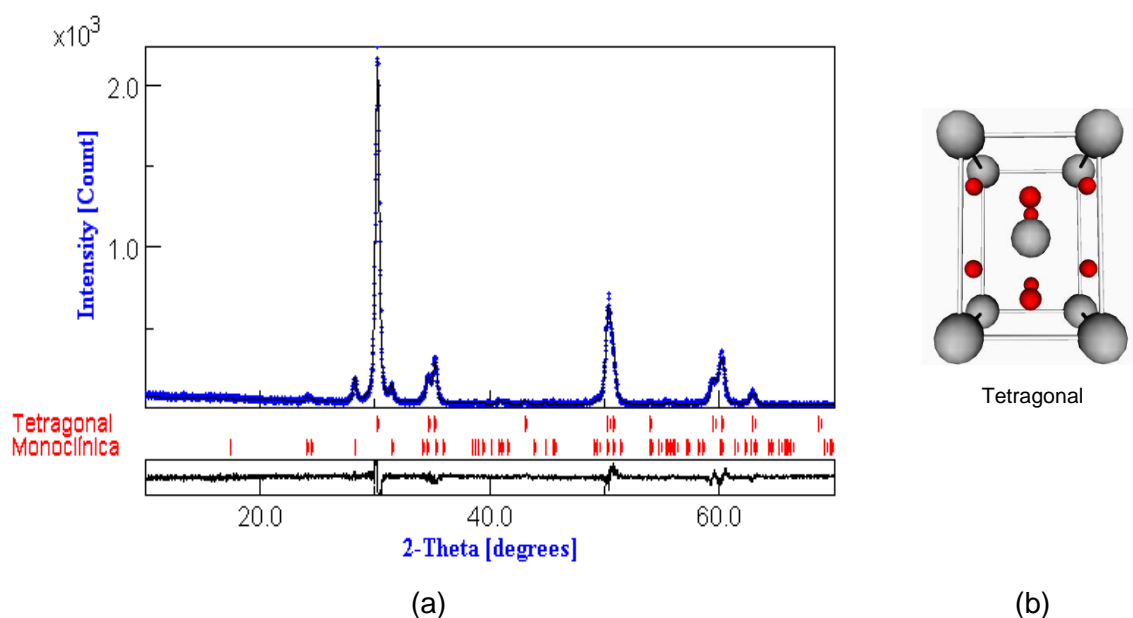


Figura 4.23. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema ZrO₂-6%CaO, obtenida por Pechini, tratada a 1000°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal obtenida con el refinamiento.

Los datos del refinamiento Rietveld obtenidos fueron consignados en las tablas 4.11 y 4.12.

Tabla 4.11. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO₂-6%CaO obtenida por Pechini, y tratada a 1000°C.

Residuos del refinamiento	s= 1.27 Rwp (%) = 14.53 Rb (%) = 11.12 Rexp (%) = 11.42	
% Fases	Fase Tetragonal 97.87 %	Fase Monoclínica 2.13 %
Parámetros de red	a : 3.5973 c : 5.1654	-
Tamaño de cristalito	DT: 484.15887	-
Microdeformaciones de la red	0.0024	-
Densidad (g/cm ³)	5.97	-

Tabla 4.12. Indexación del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenida por Pechini, y tratada a 1000°C.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLINICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.952029	30.251592	-1	1	1	4	3.152388	28.28736
0	0	2	2	2.582738	34.704961	1	1	1	4	2.838992	31.48668
1	1	0	4	2.543724	35.254557	M: multiplicidad de los planos hkl					
1	0	2	8	2.098016	43.080686						
1	1	2	8	1.812321	50.305766						
2	0	0	4	1.798684	50.714035						
2	0	1	8	1.698648	53.934128						
1	0	3	8	1.553092	59.468566						
2	1	1	16	1.536018	60.197436						
2	0	2	8	1.476014	62.916660						
2	1	2	16	1.365539	68.679543						

Esta muestra tiene como fase mayoritaria la tetragonal (97.87%). El tamaño de cristalito y su densidad, tienen los valores señalados en la tabla 4.11.

Nuevamente se tiene que en estos polvos cerámicos la fase mayoritaria es la tetragonal y el tamaño de cristalito encontrado aumentó respecto a las muestras tratadas a más baja temperatura (600 °C y 800 °C).

Para realizar un análisis global de la evolución de la estructura cristalina del material del sistema ZrO_2 -6%CaO, se hizo un gráfico del tamaño de cristalito en y del cociente c/a de los parámetros de red de la fase tetragonal, en función de la temperatura, figura 4.24.

De estas gráficas, se observa de nuevo el aumento del tamaño de cristalito con el aumento de la temperatura, siendo de 12.4 nm a 600°C y llegando a 48.4 nm a 1000°C.

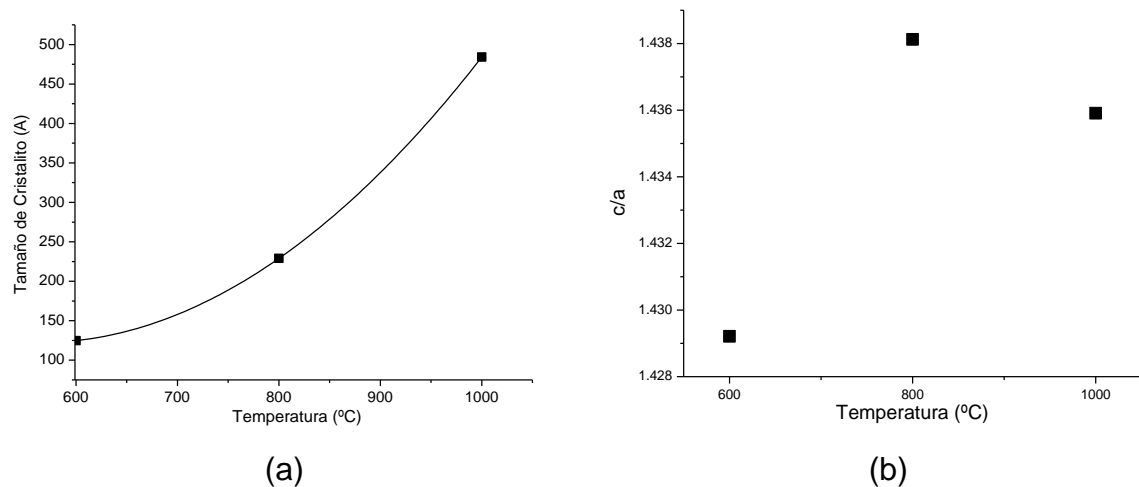


Figura 4.24. Gráficos de (a) tamaño de cristalito vs temperatura y (b) parámetros de red de la fase tetragonal vs temperatura del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por Pechini.

Para determinar cuál de las muestras posee la mayor tetragonalidad, se realizó la grafica 4.24.b, cociente c/a , para las tres temperaturas estudiadas. La muestra obtenida a $800^\circ C$ tiene la mayor tetragonalidad (valor más alto de c/a).

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento se puede decir que para obtener óxido de circonio con solo fase tetragonal, lo recomendable es sintetizar dopando con 6% de óxido de calcio y tratarlos a $600^\circ C$.

4.2.4. Microscopia Electrónica

4.2.4.1. Micrografías MET de las muestras del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

En la figura 4.25, se muestra la micrografía MET del polvo cerámico sintetizado por Pechini y tratado a $600^\circ C$. A simple vista se observan aglomerados, que son inevitables debido a la alta reactividad de las partículas, sin embargo un tratamiento realizado en el polvo con ultrasonido permitió romper algunos de éstos, lo que permitió la observación de algunas partículas. El posterior estudio de imagen con un software de tratamiento de imágenes, ImagePro-Plus 6.0 [28],

permitió determinar que las partículas tienen una morfología no definida y sus tamaños oscilan entre 6 y 17 nm, mientras que los aglomerados tienen tamaños que oscilan entre 100 y 300 nm

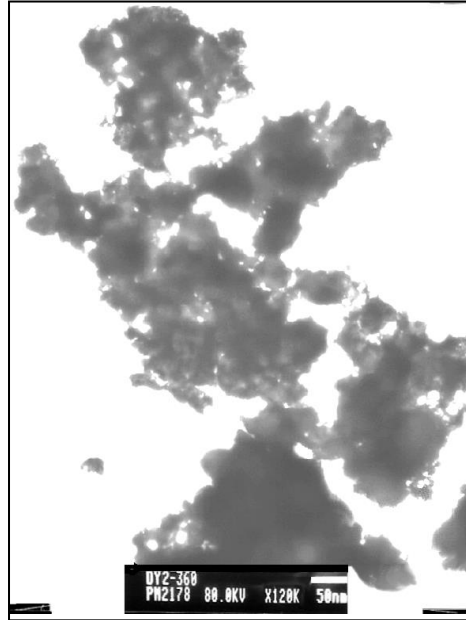


Figura 4.25. Micrografía de material en polvo del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenido por Pechini, y tratado a $600^\circ C$.

4.2.4.2. Micrografías MET y MEB de las muestras del sistema $ZrO_2-6\%CaO$

En la figura 4.26 se presenta la micrografía MET de esta muestra. Haciendo un análisis de la micrografía se pueden observar tanto partículas primarias como aglomerados de estas.

Un análisis cuidadoso de la micrografía, mediante el software ImagePro-Plus 6.0 permitió determinar que las partículas tienen tamaños entre 7 y 15 nm mientras que los aglomerados tienen tamaños de 50 a 300 nm y, al igual que las del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, presentan una morfología no definida.

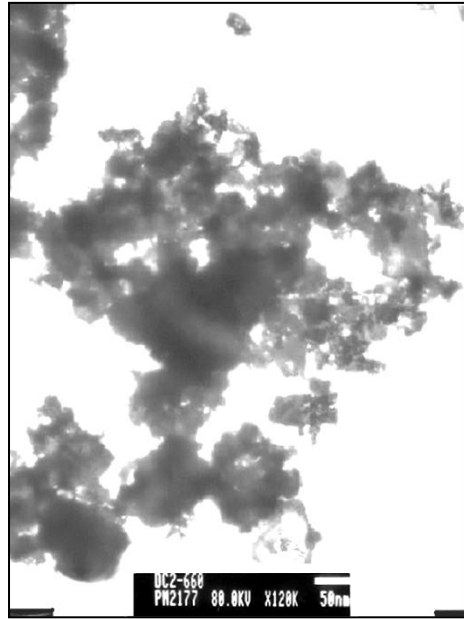


Figura 4.26. Micrografía MET de material en polvo del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ tratado a $600^\circ C$.

Esta muestra también fue analizada con un microscopio electrónico de barrido MEB, con el fin de observar mejor la morfología y la topografía de los polvos cerámicos. La micrografía se muestra en la figura 4.27.

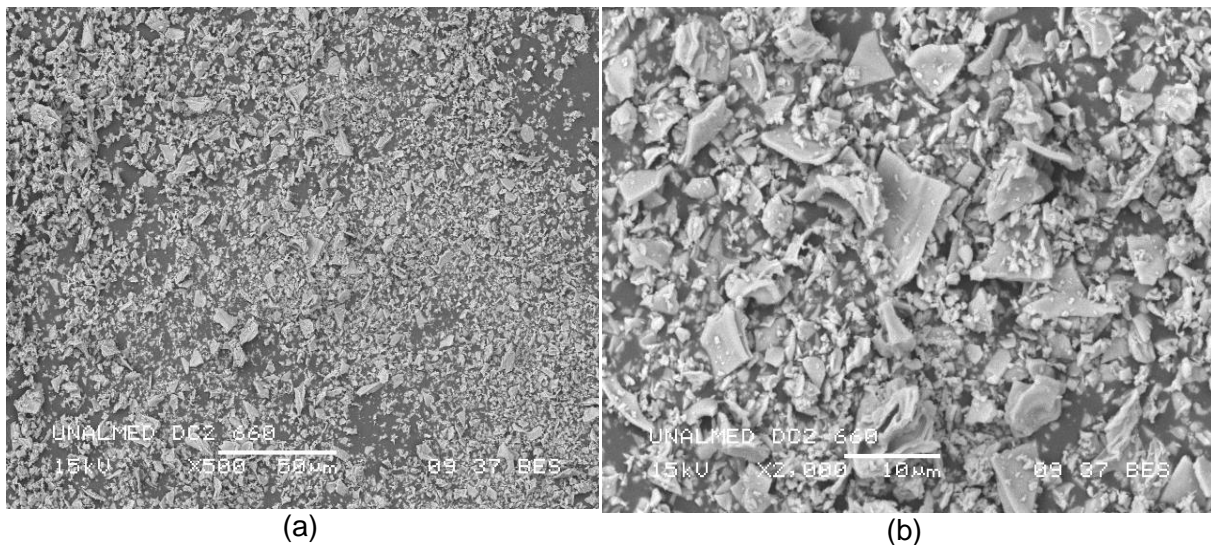


Figura 4.27. Micrografía MEB del sólido del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por Pechini, y tratado a $600^\circ C$, con aumento de (a) 500X y (b) 2000x.

Se puede observar una distribución de tamaño de partícula uniforme, con tamaños que oscilan entre 0.02 a 0.08 μm y aunque hay presencia de aglomerados con tamaños que oscilan entre 1 y 20 μm , y se puede verificar que este material es un polvo cerámico muy fino. Además se realizó un análisis puntual con EDS que se muestra en la figura 4.28. Este microanálisis permitió observar la composición de algunas partículas de este sistema. La partículas analizadas contienen en mayor porcentaje circonio (Zr), calcio (Ca) y oxígeno (O).

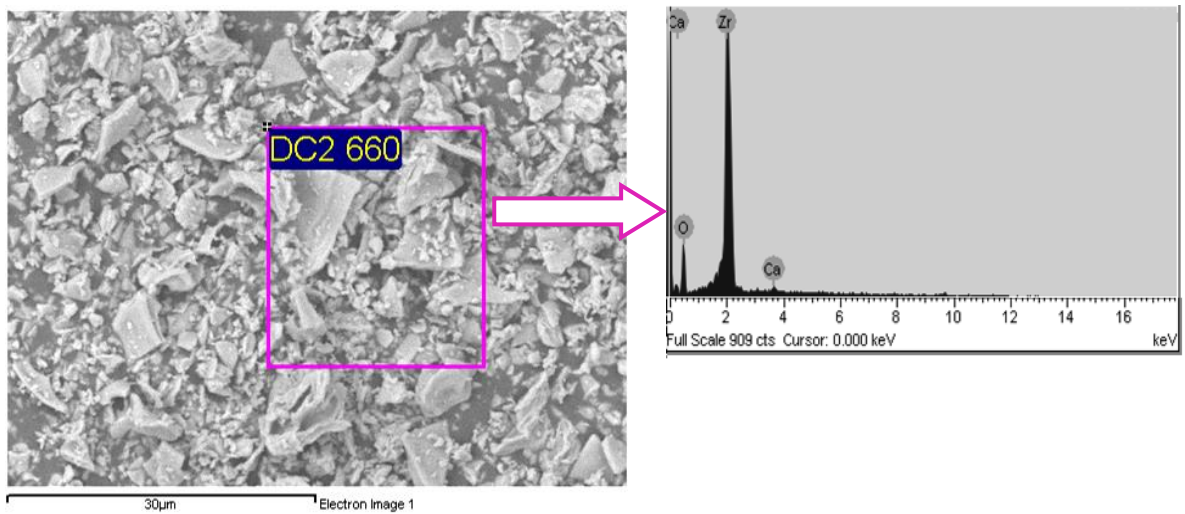


Figura 4.28. Análisis con sonda EDS del polvo cerámico del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$.

CAPÍTULO 5

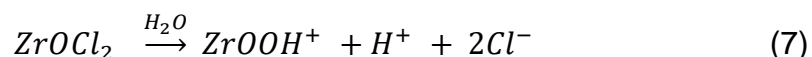
5. Síntesis de ZrO_2 por el método de precipitación controlada

Basados en resultados anteriores [29] se prepararon soluciones con las diferentes sales precursoras de Zr, Y y Ca. A continuación se muestra su respectiva valoración potenciométrica.

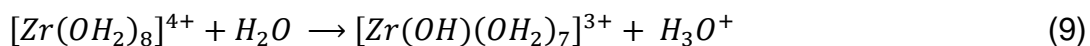
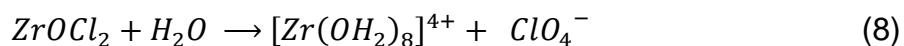
5.1. Valoración potenciométrica de una solución 0.3M de oxiclورو de circonio

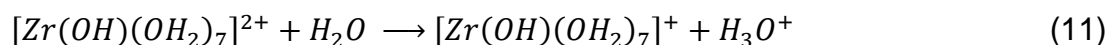
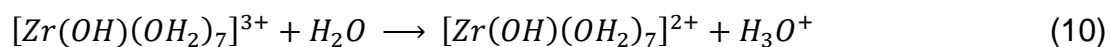
Al disolverse y disociarse la sal de oxiclورو de circonio en el agua se puede formar como especie principal, iones hidratados de circonio que presentan la estructura $[Zr(OH_2)_8]^{4+}$, teniendo en cuenta que el número de coordinación del circonio es 8 [30]. Ahora, si la carga formal del circonio es 4^+ , se espera que en el sistema predominen, los complejos oxi-hidroxo e hidroxo de circonio, en vez del complejo $[Zr(OH_2)_8]^{4+}$.

Una posible reacción que se puede dar, durante la disolución de la sal de circonio es la siguiente [29]:



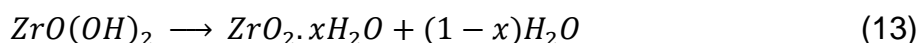
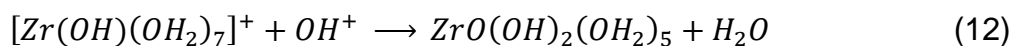
Además, considerando la naturaleza del circonio, se proponen las siguientes reacciones de disociación e hidrólisis espontánea [29]:





Teniendo en cuenta que en el seno del sistema ocurren las reacciones anteriormente descritas, la liberación de una gran cantidad de iones H^+ ocasiona un bajo valor del pH inicial. Además hay presencia de iones de cloro Cl^- , los cuales son eliminados mediante un procedimiento que se describe posteriormente. Esta eliminación se realiza con el fin de que estos iones no se incorporen en la estructura del material final y así, no altere sus propiedades [29,30].

Como ya fue descrito en el capítulo 3, el método de precipitación controlada requiere la adición de un precipitante, que para este caso fue NH_4OH . La adición de esta base favorece la formación del óxido hidratado a partir de los complejos obtenidos por las reacciones de hidrólisis, de acuerdo a la siguiente reacción [31]:



La evolución del sistema se muestra en la figura 5., donde está registrado el aumento del pH del sistema en función del volumen de precipitante adicionado y considera la formación de pequeñas entidades o especies polinucleares de circonio: oxo e hidroxio, que se pueden observar experimentalmente en la región 1, con la aparición de pequeños grumos o partículas en suspensión de color blanco, que fueron incrementándose hasta llegar a una condición de saturación a medida que se le adicionó el agente precipitante. Se observó que el pH inicial del sistema fue de 1.2, y posteriormente se empezó a adicionar hidróxido de amonio, NH_4OH , a una velocidad de 0.02 mL cada 15 segundos.

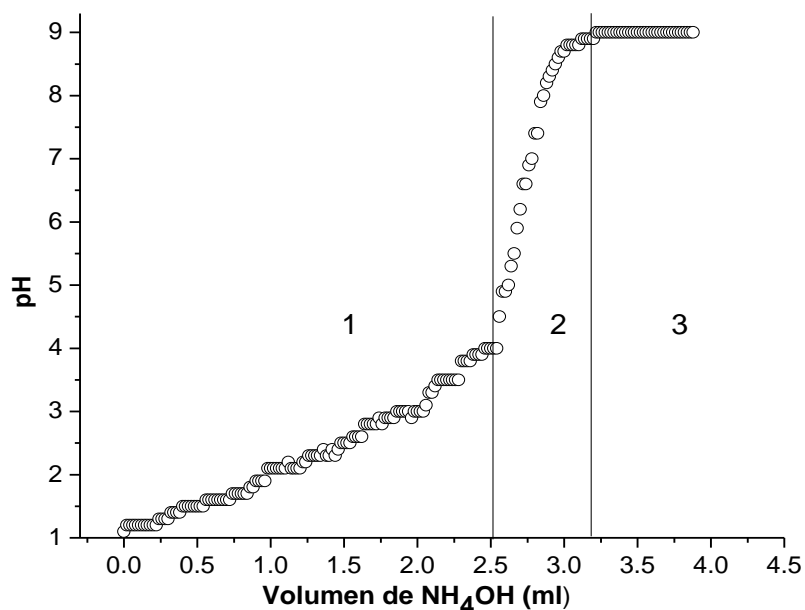
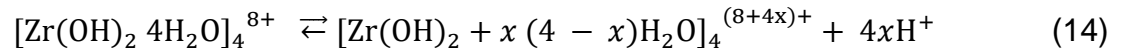


Figura 5.1. Curva de valoración potenciométrica de una solución 0.3 M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en 200 ml de agua destilada y des-ionizada.

La concentración de los complejos poli-nucleares de circonio depende enteramente de la cantidad de precipitante adicionado y de la velocidad de adición, por tal motivo se considera que la velocidad de adición del precipitante utilizada (0.02 mL cada 15 segundos), permitió tener un buen control sobre la concentración de las especies en la solución, lo que garantizó que ocurrieran lentamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Como es de esperarse, al tener una gran cantidad de especies poli-nucleares de circonio contenidas en la solución, éstas se empiezan a aglomerar para formar los “embriones”, que posteriormente se agruparon para formar los núcleos o partículas primarias del material. Este proceso es bastante rápido y puede relacionarse con el cambio brusco de pendiente observado en la región 2 de la curva de valoración potenciométrica obtenida experimentalmente (figura 5.1).

La formación del óxido hidratado, ecuación 13, será antecedida por la formación de un hidróxido de circonio como se muestra en la ecuación 12. La transformación de este hidróxido a un oxi-hidróxido de circonio es rápida e irreversible La fórmula

estructural denominada “α” constituye la unidad estructural del hidróxido de circonio. La estructura “α” tiene la forma $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$, donde cada átomo de circonio es coordinado por 2 puentes de grupos OH y 4 moléculas de agua [31,32]. Estos complejos de circonio, liberan iones H^+ por la deprotonación del agua coordinada, según la siguiente reacción:



Un esquema del proceso de formación del hidróxido de circonio se muestra en la figura 5.2.

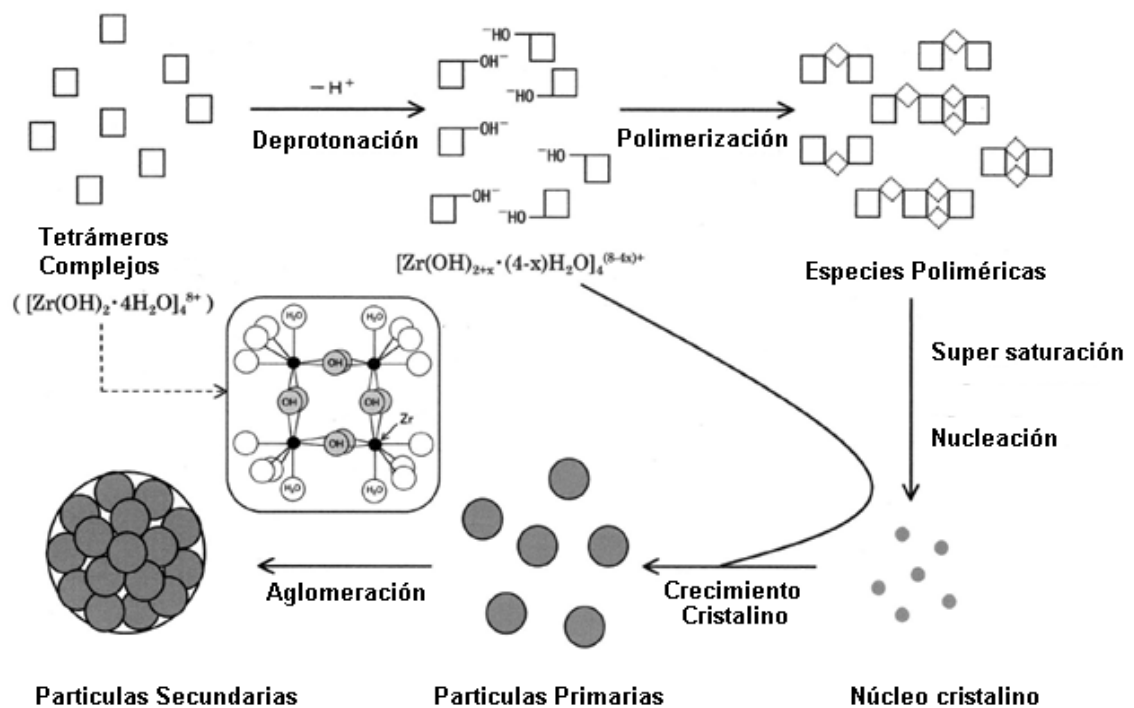


Figura 5.2. Esquema del mecanismo de formación del hidróxido de circonio, producido por la hidrólisis del ZrOCl_2 .

En la figura 5.2 se puede observar que cuando la concentración de estas especies poliméricas llega a un nivel de supersaturación crítico, se generan los núcleos del hidróxido de circonio y se forman las partículas primarias por el crecimiento de

estos núcleos cristalinos. Además las partículas secundarias se van formando por la aglomeración de las pequeñas partículas primarias (región 3).

Finalmente, la adición de NH_4OH a la solución de oxiclورو de circonio produce un precipitado gelatinoso; hidróxido de circonio, de naturaleza polimérica en el que los átomos de circonio estarían unidos por puentes oxo que posteriormente, con los tratamientos térmicos, se logra obtener un sólido cristalino que corresponde al óxido de circonio y no al hidróxido de circonio. Este resultado se confirmó por la caracterización realizada usando espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, las cuales se presentan posteriormente.

5.2. Valoración potenciométrica de una solución 0.1M de acetato de itrio

De acuerdo con los estudios realizados [33], los parámetros óptimos para trabajar con este sistema fueron: preparación de una solución 0.1M de acetato de itrio ($\text{Y}[\text{CH}_3\text{COO}]_3$) en 180 ml de agua destilada, des-ionizada y acidificada con ácido nítrico en concentración 0.1M. Posteriormente se calentó en una plancha calefactora a 70 °C. Estas condiciones favorecieron la dilución del acetato de itrio y brindó el control para la obtención de la fase sólida del material de interés. A esta solución precursora se le adicionaron cantidades controladas de hidróxido de amonio, NH_4OH , a una velocidad de 0.05 mL cada 10 segundos, para obtener la curva de valoración potenciométrica mostrada en la figura 5.3.

En la curva de valoración potenciométrica obtenida se puede observar cuatro zonas importantes. En la región 1, hay un gran consumo de iones OH^- , provenientes del NH_4OH , que van neutralizando los iones H^+ presentes en el seno de la solución, por lo que el pH del sistema se incrementa a medida que se le adiciona el agente precipitante hasta la región 2, donde el incremento es mas rápido y se empiezan a formar las especies complejas.

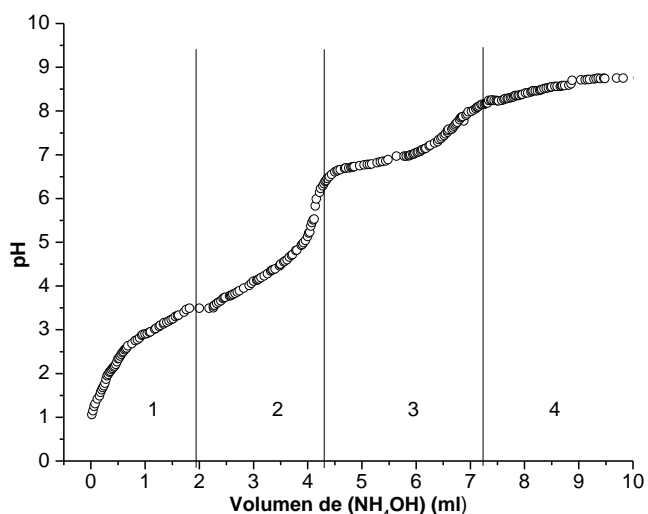
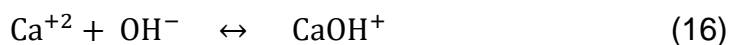
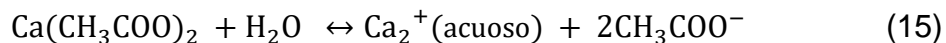


Figura 5.3. Curva de valoración potenciométrica de una solución 0.1M de $Y[CH_3COO]_3$

En la región 3, el incremento del pH es lento, dando lugar a la aglomeración de estas especies complejas y a la formación de los núcleos, que posteriormente formarán las partículas primarias. En la región 4, las partículas primarias empiezan a experimentar aglomeración, formando las partículas secundarias y el sistema se satura. Finalmente, se determinó que el pH óptimo para la obtención del precipitado es de 9.5, ya que se obtiene gran cantidad de material en el seno de la solución.

5.3. Estudio de la valoración potenciométrica de una solución 0.3M de acetato de calcio.

Dadas las características fisicoquímicas del calcio (su carga efectiva baja y su gran radio iónico) las reacciones de hidrólisis que reporta la literatura son [34]:



Por lo tanto se esperaría que el acetato de calcio disuelto en agua diera origen a especies acuó de calcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ a CH_3COO^- y a CaOH^+ .

De acuerdo con los estudios previos de la solución del sistema con calcio [34], y teniendo en cuenta cada una de las variables involucradas en el proceso de síntesis, se optó por trabajar con una solución 0.3M de acetato de calcio $\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$ disuelta en 200 ml de agua destilada, des-ionizada y acidificada con ácido nítrico en una concentración de 0.1M. Esta solución se calentó alrededor de 60°C , y se le adicionó hidróxido de amonio a una velocidad de 0.05 ml cada 10 segundos, y así se obtuvo la curva de valoración potenciométrica (figura 5.4).

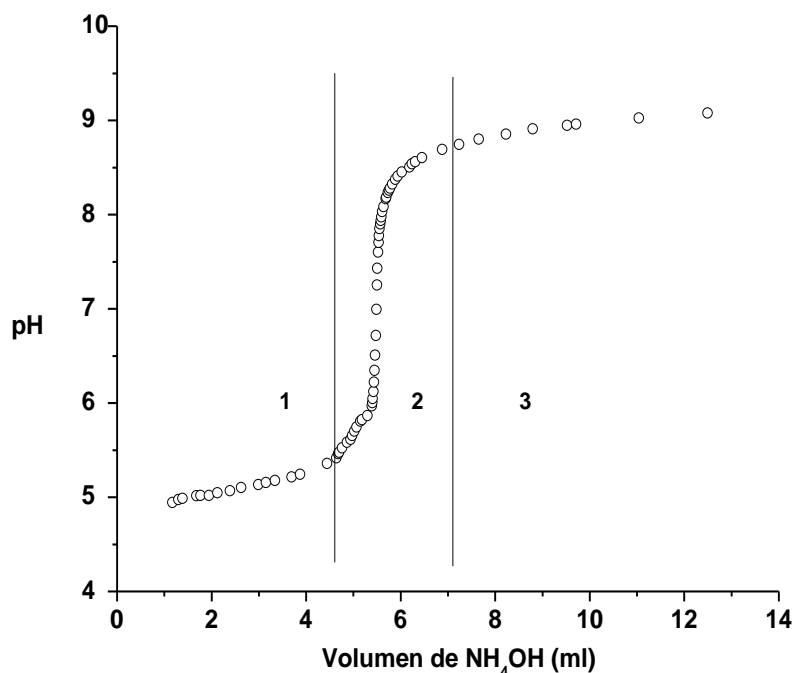


Figura 5.4. Curva de valoración potenciométrica para una solución 0.3M de $\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$

Considerando el comportamiento de la curva de valoración potenciométrica del acetato de calcio, en la región 1 el pH incrementa lentamente mientras se adiciona el agente precipitante; esto se debe a reacciones que consumen gran cantidad de iones OH^- , como por ejemplo, la neutralización de especies ácidas, la formación del CH_3COOH , y la conformación de especies poli-nucleares y embriones. En la región 2 se observa un aumento brusco del pH lo que indica un menor consumo

de iones OH^- y la formación de los núcleos. Finalmente, en la región 3, se presenta una pequeña variación de pH hasta la saturación del sistema a un valor final de 10.1. Este valor correspondió al valor tomado como referencia para llevar la solución de acetato de calcio y así obtener el material de interés. Durante la adición del agente precipitante no se observó ningún precipitado en el recipiente, y la solución siempre se mantuvo transparente, entonces se tuvo especial cuidado a la hora de filtrar la solución (agitación de la solución antes del filtrado) para no eliminar los iones del calcio junto con el solvente.

5.4. Estudio de la eliminación de iones de cloro presentes en la solución previa a la obtención de los polvos cerámicos.

Se hizo un estudio del efecto del lavado con dietilamina en concentración 0.01M sobre la eliminación de iones de cloro Cl^- provenientes del oxiclورو de circonio para determinar la eliminación de estos iones contaminantes que pueden llegar a afectar notablemente las características del polvo cerámico final. Para realizar este estudio se tomaron los difractogramas de rayos X para hacer un seguimiento del lavado del material e identificar los compuestos presentes en estos sólidos filtrados y lavados, observando la eliminación de los cloros. Estos difractogramas se muestran en la figura 5.5.

En el difractograma del primer lavado se identificaron compuestos como el ZrCl_3 (PDF 17-924) y el ZrCl (PDF 70-338) que generalmente aparecen si se prepara una solución acuosa de oxiclورو de circonio y posteriormente se deja secar el producto. Además se identifican otros compuestos relacionados con el amonio, presentes en el medio acuoso y cuya intensidad en el difractograma es mínima.

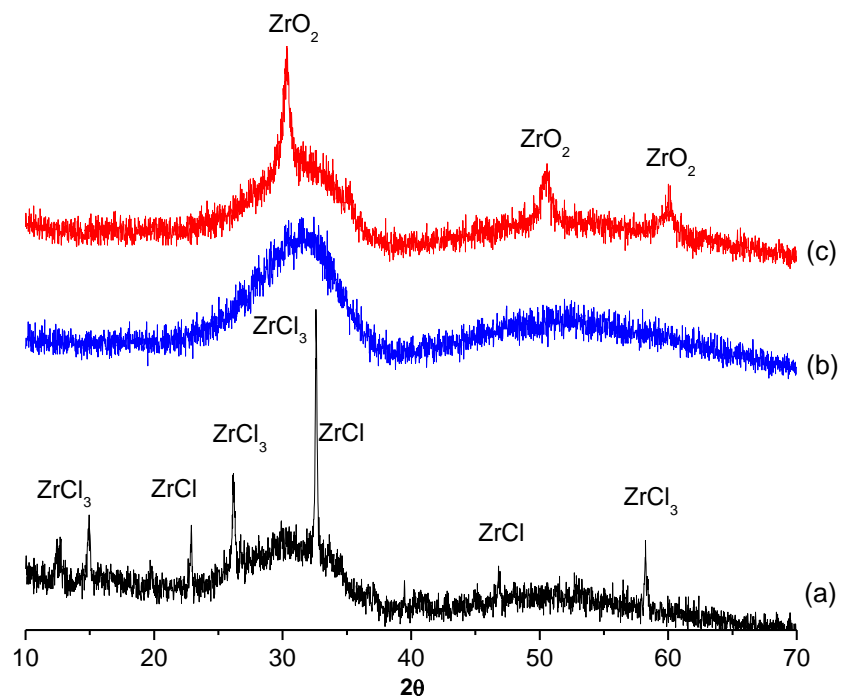


Figura 5.5. Difractogramas del material filtrado producto del (a) filtrado inicial, (b) primer lavado con dietilamina y (c) último lavado con dietilamina.

Mediante el lavado con dietilamina se logró la completa eliminación de los iones cloruro, como se observa en el difractograma del material filtrado del primer lavado. Este difractograma corresponde a un material amorfo pero que puede contener aun iones de cloro y fue necesario seguir lavando con dietilamina. Al finalizar el proceso de lavado con dietilamina, el sólido filtrado se lavó con agua y se secó en una estufa por 24 horas. En este material se observan picos de difracción de baja intensidad que corresponden al óxido de circonio (PDF 80-2155).

5.5. Caracterización de los polvos cerámicos

Las muestras sintetizadas por el método de precipitación controlada, fueron caracterizados con análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD/TG,

espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

5.5.1. Análisis térmico

A continuación se presenta la caracterización térmica de los sólidos correspondientes a los sistemas circonio-itrio y circonio-calcio, respectivamente.

5.5.1.1. ATD/ TG del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

La figura 5.6 muestra las curvas de ATD/TG correspondientes a los sólidos del sistema circonio-itrio, obtenido por precipitación controlada.

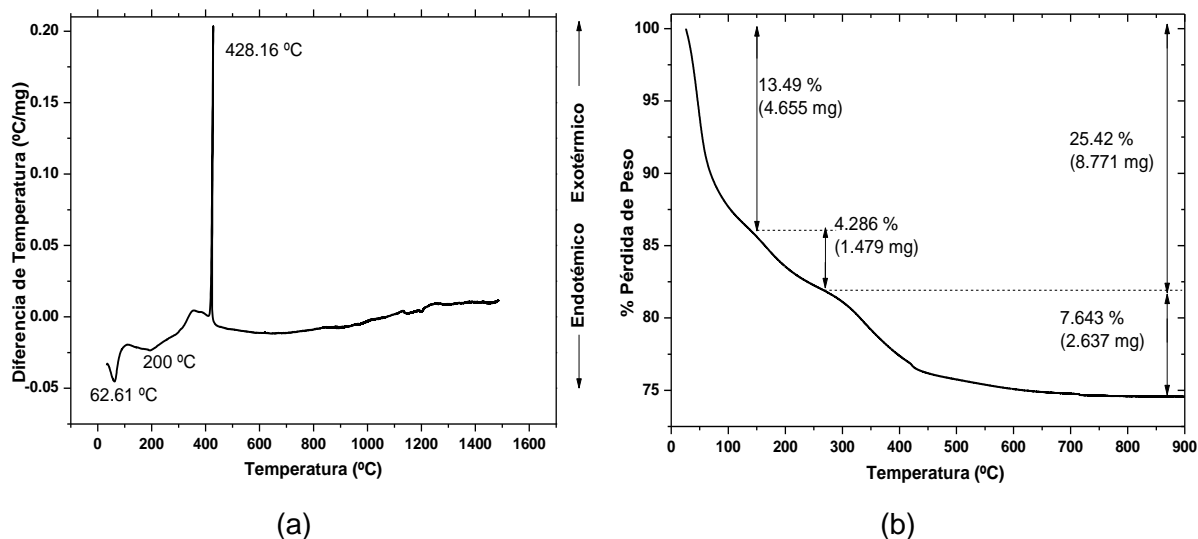


Figura 5.6. Curvas (a) ATD y (b) TG de los sólidos del sistema circonio-itrio obtenido por precipitación controlada.

En la curva de ATD, figura 5.6.a, se presentan picos endotérmicos no muy definidos alrededor de 62°C y 200°C que corresponden a la pérdida de agua absorbida en las muestras y a la volatilización de otros compuestos como el

amonio. Se observa el pico exotérmico muy bien definido a 428.16 °C, e indica la cristalización del óxido correspondiente.

Por otro lado, en la curva TG, figura 5.6.b, se observa una pérdida de peso (~13.5%) que ocurre principalmente a una temperatura alrededor de 120°C y que se debe a la eliminación de compuestos volátiles, como el amonio; entre esta temperatura y 230°C se observa otra pérdida de peso (~4%), que se debe al proceso de eliminación de agua absorbida en el material; este proceso culmina alrededor de los 600°C. De ahí en adelante la masa permanece constante y no se observa más pérdida de peso.

5.5.1.2. ATD/ TG del sistema $ZrO_2-6\%CaO$

La figura 5.7 muestra las curvas de ATD/TG correspondientes a los sólidos del sistema circonio-calcio, obtenido por el método de precipitación controlada

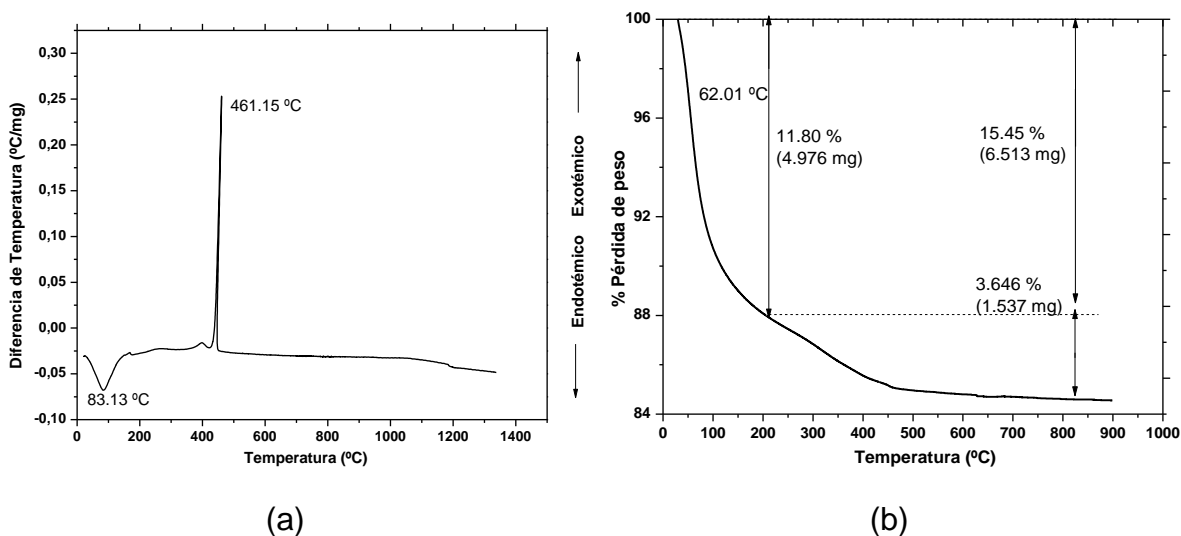


Figura 5.7. Curvas (a) ATD y (b) TG de los sólidos del sistema circonio-calcio obtenido por precipitación controlada.

En la curva de ATD, figura 5.7.a, se puede observar un pico endotérmico alrededor de 83°C, que se debe a la pérdida de agua presente en el material y un

pico exotérmico a 461 °C, que indica la cristalización del óxido de circonio correspondiente.

Por otro lado, en la curva TG, figura 5.7.b, se observa una pérdida de peso (~12%) debida a la eliminación de agua y a compuestos volátiles presentes en el sistema; esta pérdida ocurre principalmente hasta la temperatura de 200°C.

Entre 400°C y 600°C se observa una pérdida de peso menos evidente y a partir de 600°C la pérdida de peso es menor y tiende a mantenerse constante, obteniéndose al final una pérdida total del material de ~16% en peso, con respecto al peso del material de partida.

Observando las curvas de ATD/TG, para los polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ y $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, obtenidos por el método de precipitación controlada, se puede definir que la temperatura más adecuada para la calcinación del material debe ser mayor de 600°C. Se estableció una rampa de calentamiento que permitiera que en el material se generaran los procesos térmicos anteriormente mencionados y obtener un material cristalino altamente puro.

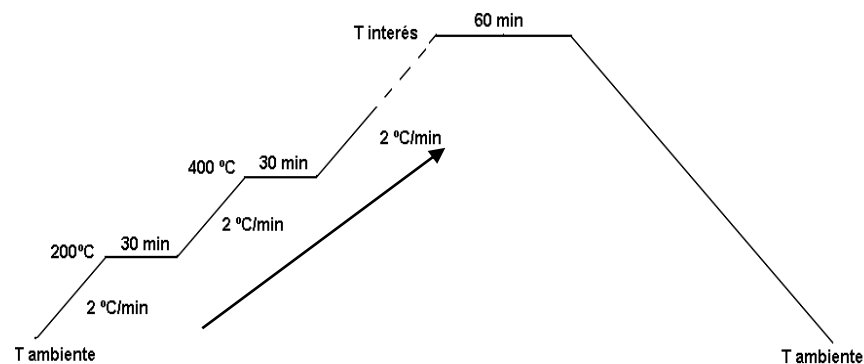


Figura 5.8. Rampa de tratamiento térmico utilizado para obtener los polvos cerámicos de ZrO_2 dopado con CaO o Y_2O_3 obtenidos por el método de precipitación controlada.

La rampa mostrada en la figura 5.8 se utilizó para obtener los sólidos en ambos sistemas estudiados, circonio-itrinio y circonio-calcio, debido a que el rango de

temperaturas de los eventos térmicos es similar. Finalmente, el material sólido obtenido por este método de síntesis fue sometido a tratamientos térmicos de 600, 800 y 1000°C para obtener los polvos cristalinos de óxido de circonio dopado, y hacer un estudio tanto de la evolución de las fases cristalinas como de las propiedades microestructurales del material cerámico

5.5.2. Espectroscopia Infrarroja

La caracterización se realizó a las muestras tratadas a las temperaturas de 600°C, 800°C y 1000°C.

5.5.2.1. Espectros de infrarrojo del sistema $ZrO_2-Y_2O_3$

Con el fin de contar con un espectro de referencia de la coexistencia de fases presentes en la circonia dopada con Y_2O_3 , se hizo el seguimiento por FT-IR de muestra obtenidas con 1.5 % de óxido de itrio y tratadas a 600, 800 y 1000°C.

Según la literatura la estructura de la circonia monoclinica tiene muchas diferencias en comparación con la circonia cúbica o tetragonal. En la circonia monoclinica, el circonio esta coordinado por 7 oxígenos (ZrO_7), en comparación con la estructura ZrO_8 presente en las otras fases. En este arreglo, cuatro átomos de oxígeno ocupan cuatro esquinas de un poliedro y los tres restantes se sitúan en la mitad de los lados de la otra cara del poliedro y tienen disposición trigonal. Esta particular organización tiene un evidente efecto sobre el espectro vibracional, pues el enlace Zr-O tiene tres diferentes valores y es de esperar más bandas activas en el infrarrojo. Además, el movimiento de los 4 oxígenos situados en las esquinas del poliedro (arreglo similar en la circonia cúbica y tetragonal), genera una vibración muy distorsionada, provocando un solapamiento de las bandas activas en el infrarrojo.

La circonia monoclinica debería tener 15 bandas activas en el infrarrojo, la mayoría de las cuales esta a muy bajo número de onda [24], sin embargo en esta mezcla de fases se puede provocar desplazamientos y/o solapamientos de estas bandas en la región 400 a 600 cm^{-1} lo que provocará una baja resolución del espectro (bandas muy anchas). Se asigna como banda principal del ZrO_2 monoclinico, la banda alrededor de 750 cm^{-1} y como bandas secundarias, las bandas a 525 cm^{-1} y 420 cm^{-1} . Para corroborar esto se tomó un espectro del óxido de circonio comercial, el cual, a temperatura ambiente, tiene la fase monoclinica. Su espectro y la deconvolución en la región de 1000 a 400 cm^{-1} se presenta en la figura 5.9.

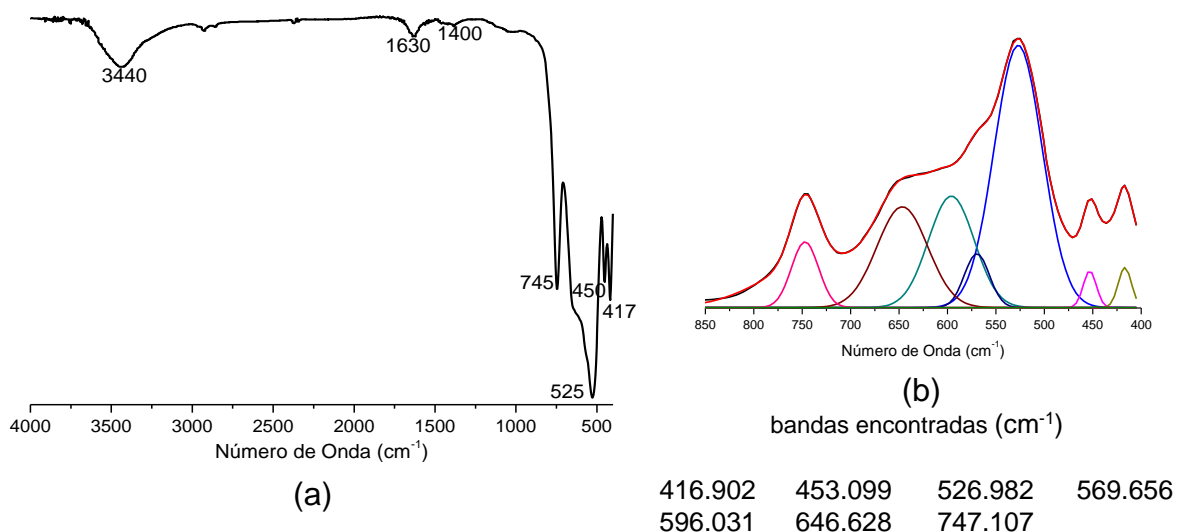


Figura 5.9. (a) Espectro infrarrojo del óxido de circonio comercial y (b) la deconvolución del espectro en la región 1000 a 400 cm^{-1} .

En el espectro de la figura 5.9, se observan las bandas características de la vibración del óxido de circonio en fase monoclinica (745, 525, 450 y 417 cm^{-1}).

Posteriormente, con el fin de observar en detalle las vibraciones correspondientes al óxido de circonio sintetizado y compararlas con las que se presentan en la circonia monoclinica, se hizo un estudio en el rango de 1000 a 400 cm^{-1} (figura 5.10).

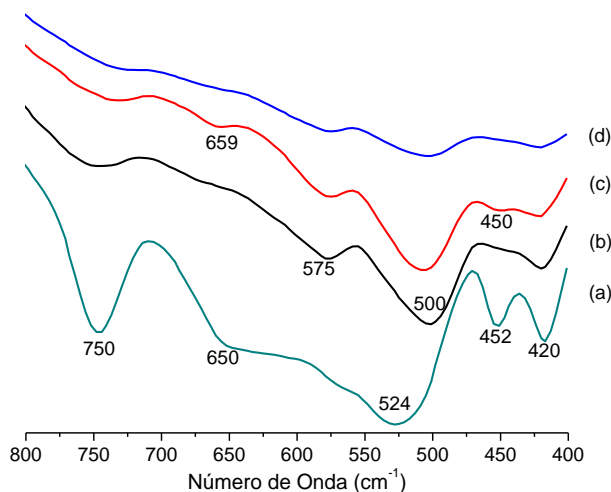


Figura 5.10. Región 1000-400 cm⁻¹ de los espectros de infrarrojo de polvos de (a) ZrO₂ comercial y del sistema ZrO₂-1.5%Y₂O₃ sintetizado por el método de precipitación controlada tratados a diferentes temperaturas (b) 600 °C, (c) 800 °C y (d) 1000 °C.

Como conclusión, las bandas que están presentes en estas muestras corresponden a las vibraciones del ZrO₂ monoclinico, excepto la banda muy pronunciada 575 cm⁻¹ y la situada a 450 ±10 cm⁻¹ (vibración básica del ZrO₂ independiente de la fase). Este resultado es muy importante para determinar cuando hay presencia o no de circonia monoclinica en los sólidos estudiados.

Los sólidos obtenidos dopando con 1.5% molar de Y₂O₃ permitieron estudiar la presencia de las bandas características de la circonia en su fase monoclinica y de esta manera determinar cualitativamente la presencia de estas bandas en los materiales obtenidos posteriormente. Después de obtener estos importantes resultados dopando con 1.5% molar de Y₂O₃, se procedió a estudiar el material sintetizado con un 3% molar de Y₂O₃, con el que se esperaba estabilizar la fase tetragonal.

Los espectros infrarrojos de estas últimas muestras, se muestran a continuación.

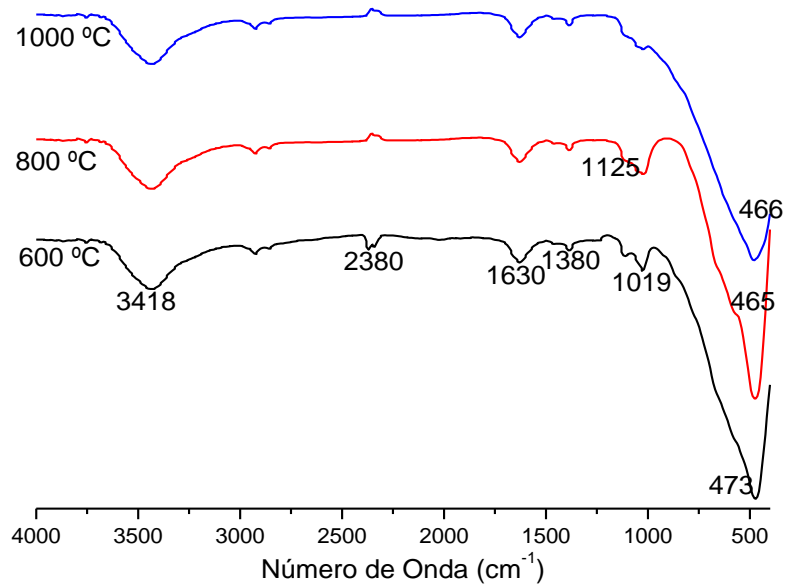


Figura 5.11. Espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizado por el método de precipitación controlada, tratados a temperaturas de 600,800 y 1000°C.

En estos espectros se observa específicamente una sola banda alrededor de los 473 cm^{-1} para la muestra a 600°C y de 465 cm^{-1} para las muestras a 800°C y 1000°C , respectivamente, y no están presentes las bandas correspondientes a la circonia monoclinica. Se puede decir cualitativamente que la fase mayoritaria presente en el material es la tetragonal, ya que el valor de las bandas ($460 \pm 10\text{ cm}^{-1}$) esta alrededor del valor correspondiente a una vibración del óxido de circonio fase tetragonal, encontrada en el apartado 4.2.2.

5.5.2.2. Espectros de infrarrojo del sistema $ZrO_2-6\%CaO$

En la figura 5.12 se muestran los espectros infrarrojos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ sintetizado por precipitación controlada. En estos espectros se pueden observar las bandas a 3420 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de grupos $-OH$ del agua, presente en el KBr utilizado. La banda presente a 2334 cm^{-1} indica la presencia del CO_2 del ambiente. La banda a 1380 cm^{-1} se relaciona con la

presencia de nitratos y/o a la vibración de la molécula tetraedra NH_4^+ . La banda de 460 cm^{-1} corresponde a la vibración del óxido de circonio.

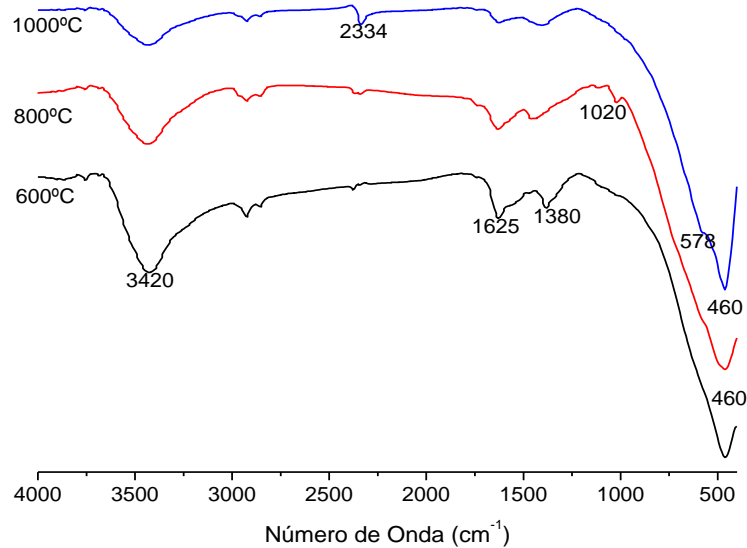


Figura 5.12. Espectros infrarrojos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$ obtenido por precipitación controlada y tratados a 600°C , 800°C y 1000°C .

Para observar en detalle las vibraciones correspondientes al óxido de circonio, se hizo un estudio en la región $1000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, el cual se muestra en la figura 5.13.

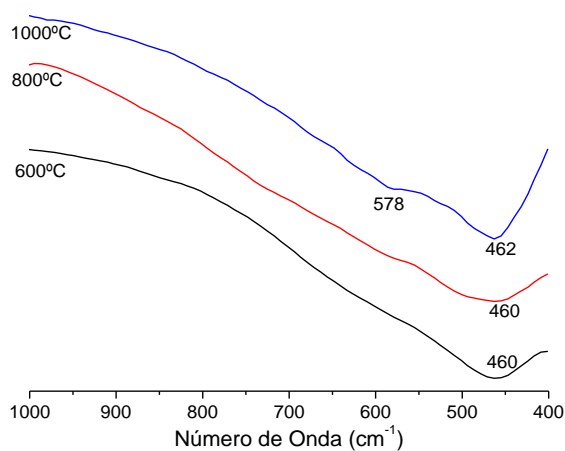


Figura 5.13. Región en el rango $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de los espectros infrarrojos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$ sintetizado por el método de precipitación controlada.

En estos espectros se puede observar una banda ancha entre 500 y 400 cm^{-1} , que tiene una intensidad máxima entre 460 y 462 cm^{-1} , y un pequeño hombro que sólo se evidencia en la muestra tratada a mayor temperatura (espectro de 1000°C) situado alrededor de 578 cm^{-1} . Estas bandas se asocian a las vibraciones del óxido de circonio tetragonal, lo que posteriormente se corroboró con la difracción de rayos X.

Observando que las bandas anchas y de poca resolución del espectro entre 500 y 400 cm^{-1} pueden contener otras bandas correspondientes a las vibraciones del óxido de circonio, se realizó una deconvolución de cada uno de los espectros. En la figura 5.14 se muestra la deconvolución de los espectros de las muestras tratadas a 600°C, 800°C y 1000°C.

En ellos la línea negra corresponde a la banda presentada en el espectro de la figura 5.13, pero en absorbancia, y las líneas de colores a las bandas que la compondrían. Las bandas indicadas como componentes fueron identificadas a partir de la deconvolución de cada uno de los espectros en la zona 400 a 1000 cm^{-1} mediante funciones del tipo Pseudovoigt, creadas a partir del programa Fityk (Free Peaking software), y corresponden a las vibraciones debidas a un estiramiento asimétrico Zr-O-Zr ó Zr-O-Ca (bandas entre 600-725 cm^{-1}), que es el rango para el modo activo, E_u , y a un estiramiento simétrico Zr-O-Zr (bandas entre 450 y 580 cm^{-1}) del modo vibracional activo en el infrarrojo, ($A_{2u} + E_u$), correspondientes a la fase tetragonal [24].

Es importante anotar que mediante la deconvolución de las bandas se puede obtener una mayor resolución de los espectros y localizar, de una manera sistemática, otras bandas con las que no se contaba inicialmente, pues la escasa resolución del espectro no permite apreciar una definición adecuada de las bandas correspondientes al óxido de circonio dopado.

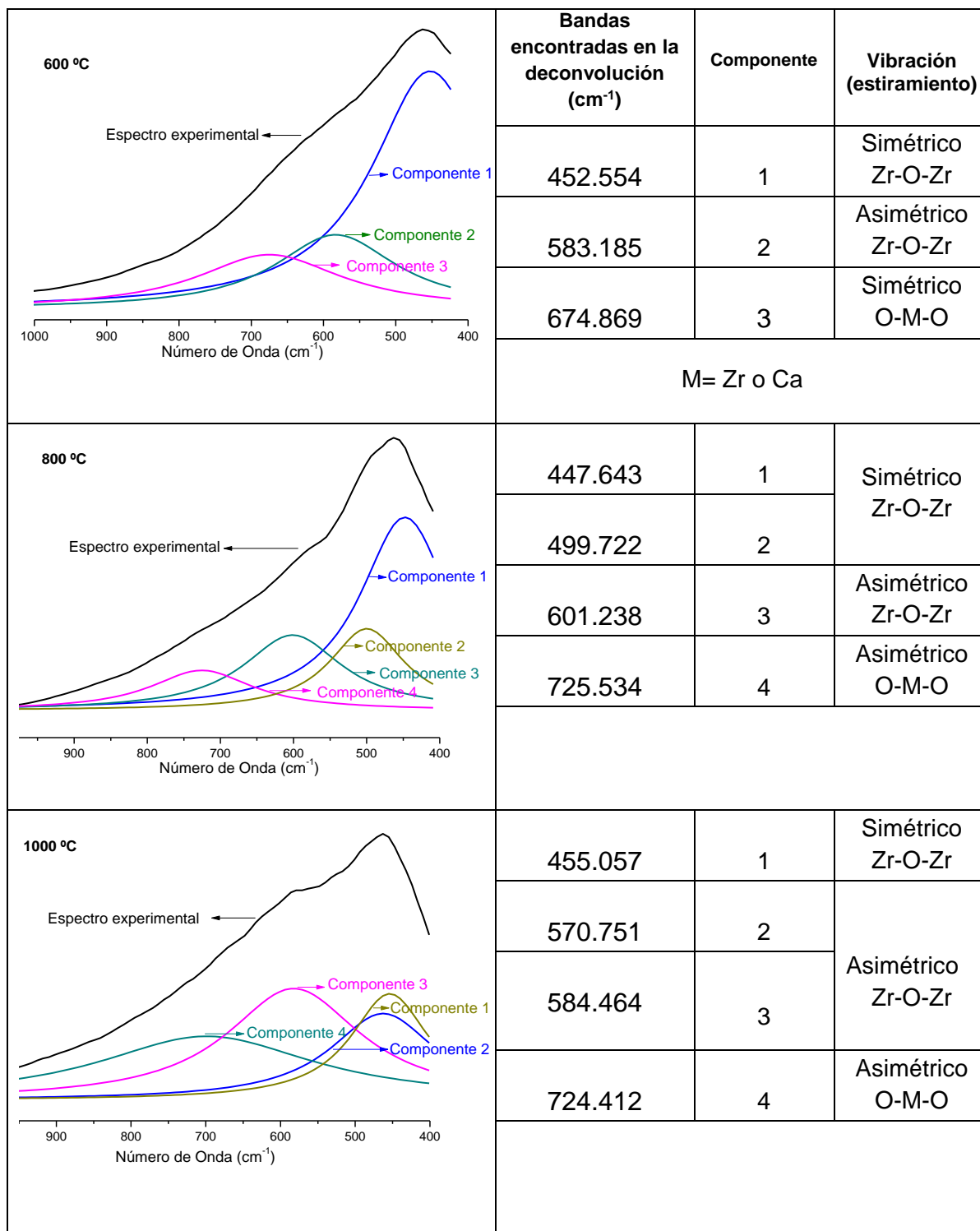


Figura 5.14. Deconvolución en la región 1000 a 400 cm⁻¹ de los espectros infrarrojos del sistema ZrO₂-6%CaO sintetizado por el método de precipitación controlada.

5.5.3. Difracción de Rayos X

Las muestras obtenidas con el método de precipitación controlada fueron caracterizadas por difracción de rayos X para determinar inicialmente las fases cristalinas presentes en los sólidos y posteriormente para extraer los datos de la estructura atómica de los materiales tratados a las temperaturas de estudio: 600, 800 y 1000°C

5.5.3.1. Difractogramas de los polvos del sistema $ZrO_2-Y_2O_3$

Inicialmente fue sintetizado el sistema $ZrO_2-1.5\%Y_2O_3$ y mediante los patrones de difracción obtenidos fue posible identificar la presencia de una mezcla de fases monoclinica-tetragonal. Los difractogramas se muestran en la figura 5.15.

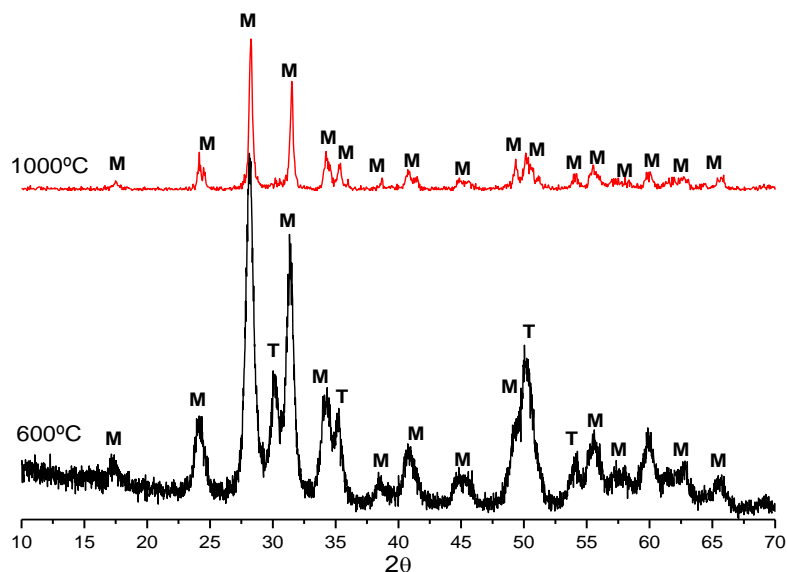


Figura 5.15. Difractogramas de los sólidos del sistema $ZrO_2-1.5\%Y_2O_3$ obtenidos por el método de precipitación controlada y tratados a 600°C y 1000°C. **M**→ Fase monoclinica **T**→ Fase Tetragonal.

Como se puede apreciar en tales difractogramas, no fue posible la estabilización de la fase tetragonal, posiblemente debido a la deficiente cantidad de iones de

itrio. En estos difractogramas se observa la presencia de la fase monoclinica (PDF 37-1484) como fase mayoritaria, se observa también algunos picos de la fase tetragonal (PDF 82-1244) en la muestra tratada a una temperatura de 600°C. En la muestra tratada a 1000°C se observa un material cristalino, completamente monoclinico. Estos resultados confirman el estudio realizado por espectroscopia infrarroja, en el cual se determinaron las bandas características de la fase monoclinica y algunas de la fase tetragonal.

Después de obtener estos resultados que confirman el análisis hecho por espectroscopia infrarroja, se sintetizaron muestras de óxido de circonio dopado con 3% de óxido de itrio, cantidad típica para obtener un material policristalino de óxido de circonio tetragonal, conocido en la literatura como Y-TZP. El ZrO_2 dopado con un 3% molar de Y_2O_3 sintetizado por precipitación controlada, fue tratado a una temperatura de 1000°C y posteriormente fue tomado el difractograma de rayos X (figura 5.16).

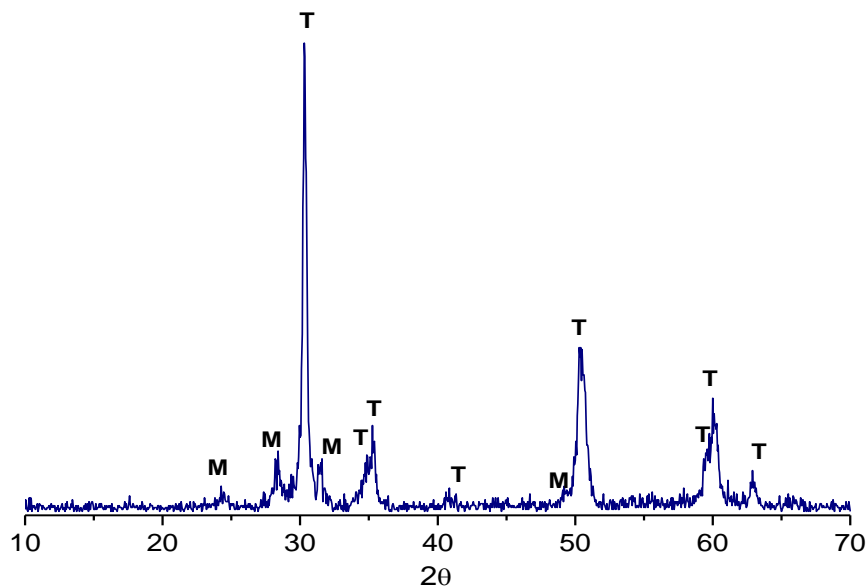


Figura 5.16. Difractograma del sólido del sistema $ZrO_2-3\% Y_2O_3$ obtenido por el método de precipitación controlada, y tratado a 1000°C.

En este caso se obtuvo un material con fase mayoritaria tetragonal (PDF 83-113 y PDF 88-1007), sin embargo, también hay presencia de fase monoclinica (PDF 37-1484). Los picos correspondientes a la fase monoclinica se deben posiblemente a una pequeña transformación de fases provocada al calcinar los sólidos al aire y a alta temperatura, dicho fenómeno puede estar asociado a la eliminación de vacancias de oxígeno, que son consideradas como las responsables de la estabilización de la fase tetragonal en este material.

En la figura 5.17 se presenta la aplicación del refinamiento Rietveld a la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ tratada a $1000^\circ C$.

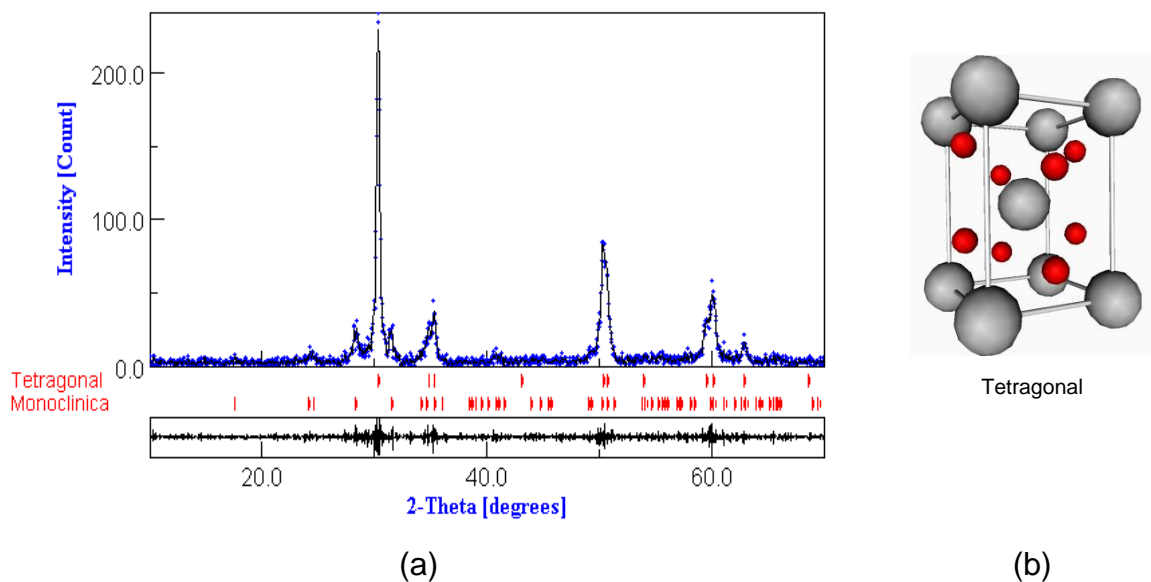


Figura 5.17. (a) Refinamiento Rietveld de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ sintetizada por precipitación controlada, tratada a $1000^\circ C$, y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.

En el difractograma hay 3 picos importantes de la fase monoclinica que fueron acertadamente seleccionados para realizar el análisis cuantitativo de las fases. En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los resultados de la indexación de los picos de difracción correspondientes a cada fase y la información de la estructura cristalina, respectivamente, extraídos del refinamiento Rietveld.

Cada uno de los picos observados en el difractograma fue tenido en cuenta para realizar el refinamiento Rietveld.

Tabla 5.1. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $1000^\circ C$.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE MONOCLÍNICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.962354	30.143642	1	1	0	4	3.643356	24.411855
0	0	2	2	2.587637	34.637181	-1	1	1	4	3.165594	28.166924
1	1	0	4	2.554604	35.099524	1	1	1	4	2.853664	31.320633
1	0	2	8	2.103690	42.958714	M: Multiplicidad de los planos hkl					
1	1	2	8	1.817944	50.139380						
2	0	0	4	1.806377	50.482863						
2	0	1	8	1.705474	53.700872						
1	0	3	8	1.556724	59.315880						
2	1	1	16	1.542263	59.928644						
2	0	2	8	1.481177	62.672456						
2	1	2	16	1.370469	68.398189						

Tabla 5.2. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ tratada a $1000^\circ C$.

Residuos del refinamiento	S= 1.03 Rwp (%) = 14.56 Rb (%) = 9.32 Rexp (%) = 10.52	
% Fases	Fase Tetragonal 75.40 %	Fase Monoclínica 24.60%
Parámetros de red	a : 3.6116 Å c : 5.1767 Å	a: 5.1607 Å b: 5.2115 Å c: 5.3406 Å β : 98.89 °
Tamaño de cristalito	D_T : 421.3011 Å	D_M : 928.5412 Å
Microdeformación de la red	0.0013	0.0078
Densidad (g/cm^3)	6.05	5.76

La tabla 5.2 muestra que la fase tetragonal es mayoritaria con un peso del 75.40%, en relación al 24.60% de la fase monoclinica; también se aprecia que en esta muestra se pudo producir la eliminación de las vacancias de oxígeno que desestabilizaron algunas partículas de la fase tetragonal a la fase monoclinica. El tamaño de cristalito tetragonal es de 42.1 nm y la densidad es de 6.04 g/cm³

5.5.3.2. Difractogramas de los polvos del sistema ZrO₂-6%CaO

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a polvos cerámicos del sistema ZrO₂-6%CaO, obtenidos por precipitación controlada.

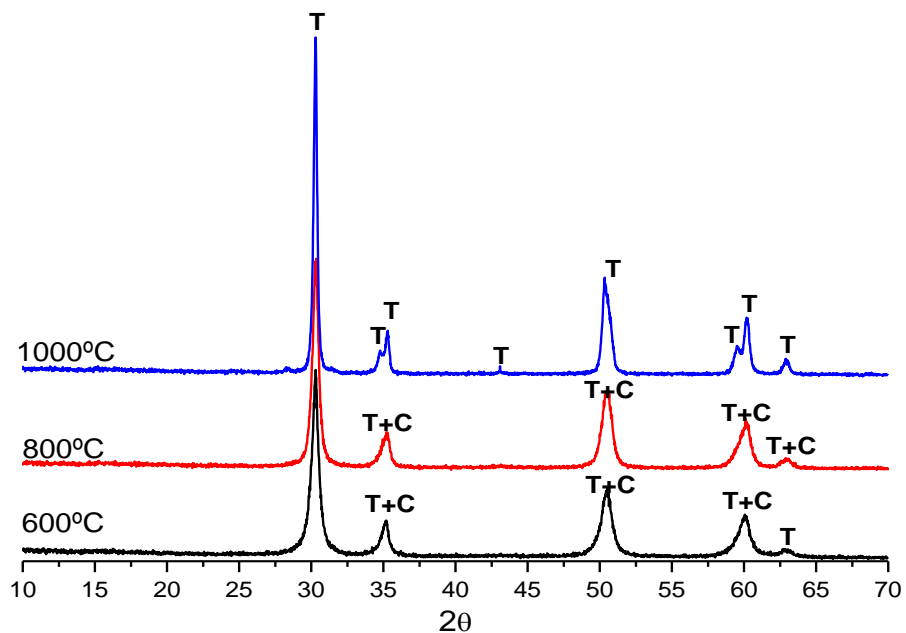


Figura 5.18. Difractogramas de los sólidos del sistema ZrO₂-6%CaO obtenidos por el método de precipitación controlada y tratados a 600°C, 800°C y 1000°C. **T**→ Fase tetragonal y **C**→ fase cúbica.

Los difractogramas de la figura 5.18, indican que la fase cristalina es la tetragonal (PDF 88-1007) y esta es la única fase presente en las muestras. Estas muestras corresponden a la circonia tetragonal meta-estable estabilizada a temperatura ambiente. Cabe mencionar que no hay presencia de la fase monoclinica en

ninguno de los difractogramas, pero puede haber una mezcla de fases tetragonal-cúbica. Con el fin de verificar una posible mezcla de fases, se realizó el refinamiento Rietveld a cada uno de estos difractogramas. En el material tratado a 600°C y 800°C, no es evidente el desdoblamiento de los picos alrededor de 35° y 60°, como si lo es en el difractograma a 1000°C; estos picos son característicos de la circonia tetragonal.

En la figura 5.19 se puede observar el refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra tratada a 600°C, donde se probó tanto con la fase tetragonal, grupo espacial $P4_2/nmc$ como con la cúbica, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con el fin de comprobar cual de las dos fases cristalinas prevalece en el material.

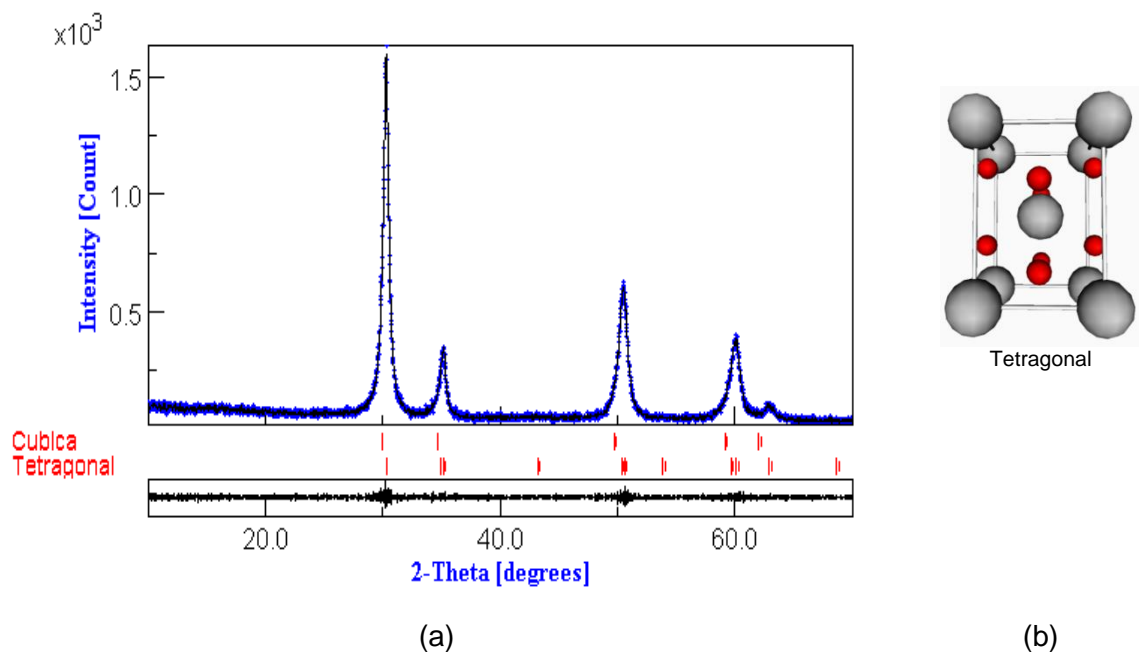


Figura 5.19. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenido por precipitación controlada, tratado a 600°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina obtenida con el refinamiento.

Normalmente, en un análisis semicuantitativo de este difractograma se concluiría la existencia de la fase cúbica pura del óxido de circonio, ya que cuando se analizan los espacios interplanares “d” asociados a cada pico de la fase cúbica y de la fase tetragonal, la diferencia no es apreciable a simple vista. Un análisis

directo del difractograma a partir del cual se calcule la distancia interplanar, valores de “d” tan próximos no dan criterio para diferenciar una fase cristalina de otra. No obstante, los datos reportados en la tabla 5.3 (obtenidos con el refinamiento) adjudican a cada uno de estos valores de “d” a un plano diferente para cada fase, para ejemplificar: 2.955011 para (101) y 2.946654 para (111), determinando directamente la fase cristalina presente en el material. El refinamiento Rietveld permite indexar cada uno de los picos de las fases presentes y determinar el mejor patrón calculado para resolver la estructura cristalina. Estos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.3. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $600^\circ C$.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE CÚBICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.955911	30.210914	1	1	1	8	2.996654	29.790575
0	0	2	2	2.565120	34.950981	2	0	0	6	2.595179	34.533361
1	1	0	4	2.549537	35.171557	2	2	0	12	1.835068	49.639667
1	0	2	8	2.085903	43.343473	3	1	1	24	1.564951	58.973150
1	1	2	8	1.813814	50.261481	2	2	2	8	1.498327	61.875517
2	0	0	4	1.808279	50.426064	M : multiplicidad de los planos hkl					
2	0	1	8	1.708916	53.584069						
1	0	3	8	1.545964	59.770565						
2	1	1	16	1.539124	60.063435						
2	0	2	8	1.477955	62.824609						

Los resultados de un análisis cuantitativo arrojaron que la fase cúbica presente en el sólido es de sólo 4.21%, mientras que el porcentaje de la fase tetragonal es de 95.79%. Este resultado y otros parámetros de la estructura atómica del material están consignados en la tabla 5.4. Como se observa, el parámetro de la Microdeformación tiene un valor apreciable que puede asociarse al desorden provocado por el movimiento de los oxígenos a lo largo del eje c para formar la fase tetragonal en la celda pseudofluorita.

Tabla 5.4. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema ZrO_2 - 6%CaO tratada a 600°C.

Residuos del refinamiento	S= 1.22 Rwp (%) = 12.50 Rb (%) = 9.49 Rexp (%) = 10.23	
% Fases	Fase Tetragonal 95.79 %	Fase Cúbica 4.21 %
Parámetros de red (Å)	a : 3.6078 Å c : 5.1520 Å	a:5.1285 Å
Tamaño de cristalito	D _T : 202.9630 Å	D _C :320.4875 Å
Microdeformación de la red	0.00001	0.0458
Densidad (g/cm ³)	5.94	5.56

También se aplicó el refinamiento Rietveld a la muestra tratada a 800°C, observando un comportamiento similar al anterior. En la figura 5.20 se presenta el refinamiento Rietveld y los datos de la estructura atómica del material fueron consignados en las tablas 5.5 y 5.6.

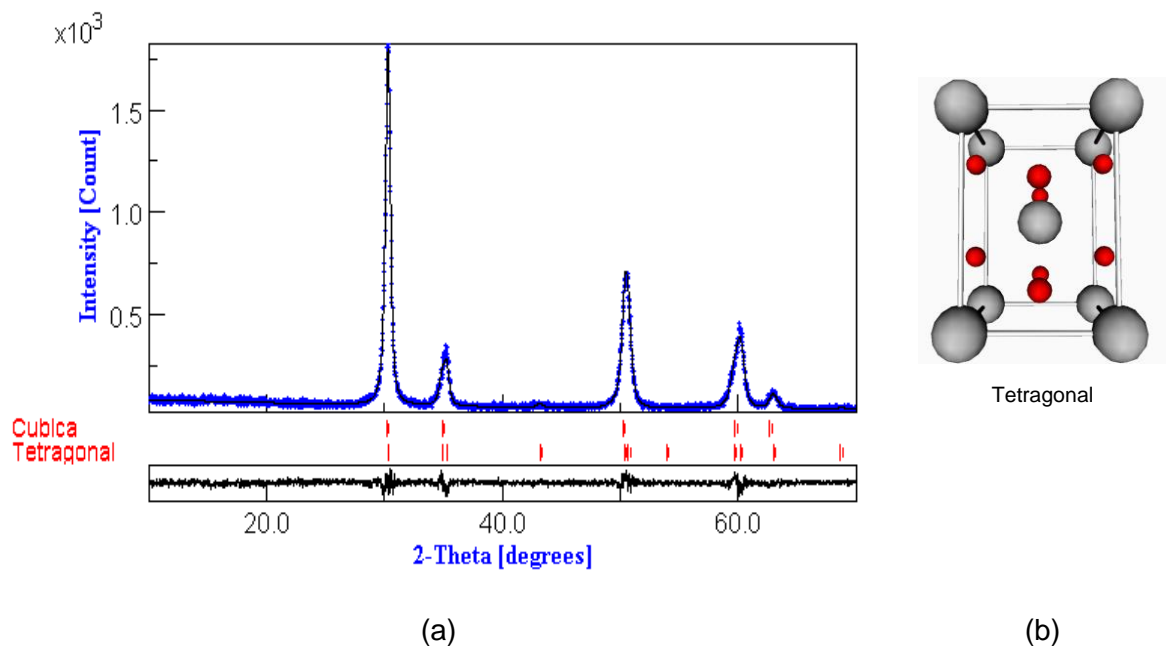


Figura 5.20. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenido por precipitación controlada, tratado a 800°C y (b) celda unitaria de las estructuras cristalinas.

Tabla 5.5. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $800^\circ C$.

INDEXACIÓN											
FASE TETRAGONAL						FASE CÚBICA					
h	k	l	M	d	2θ	h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.955906	30.210962	1	1	1	8	2.966255	30.103061
0	0	2	2	2.579160	34.754648	2	0	0	6	2.568852	34.898569
1	1	0	4	2.550415	35.159042	2	2	0	12	1.8164531	50.183395
1	0	2	8	2.097964	43.081817	3	1	1	24	1.5490764	59.638309
1	1	2	8	1.813493	50.270979	2	2	2	8	1.4831277	62.580721
2	0	0	4	1.803416	50.571596	M: multiplicidad de los planos hkl					
2	0	1	8	1.702374	53.806531						
1	0	3	8	1.552097	59.510534						
2	1	1	16	1.539510	60.046826						
2	0	2	8	1.477953	62.824716						

En este caso, el porcentaje de fase cúbica (16.96%) presente es mayor que el de la muestra tratada a $600^\circ C$, esto se debe posiblemente al movimiento de los oxígenos sobre el eje c dentro de una estructura tipo fluorita distorsionada como lo confirma el valor de las microdeformaciones de la red cúbica, que es el más alto hasta ahora obtenido. En la tabla 5.6, se observa un tamaño de cristalito tetragonal de 36.6 nm y otro cúbico de 49.2 nm.

Tabla 5.6. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2 - 6\%CaO$ tratada a $800^\circ C$.

Residuos del refinamiento	S= 1.11 Rwp (%) = 11.67 Rb (%) = 8.59 Rexp (%) = 10.49	
% Fases	Fase Tetragonal 83.04 %	Fase Cúbica 16.96 %
Parámetros de red	a : 3.6084 Å c : 5.1524 Å	a: 5.1396 Å
Tamaño de cristalito	D _T : 369.6492 Å	D _C : 492.04797 Å
Microdeformación de la red	0.012	0.73823434
Densidad (g/cm ³)	5.94	5.53

Finalmente, se aplicó el refinamiento Rietveld al difractograma del material tratado a 1000°C.

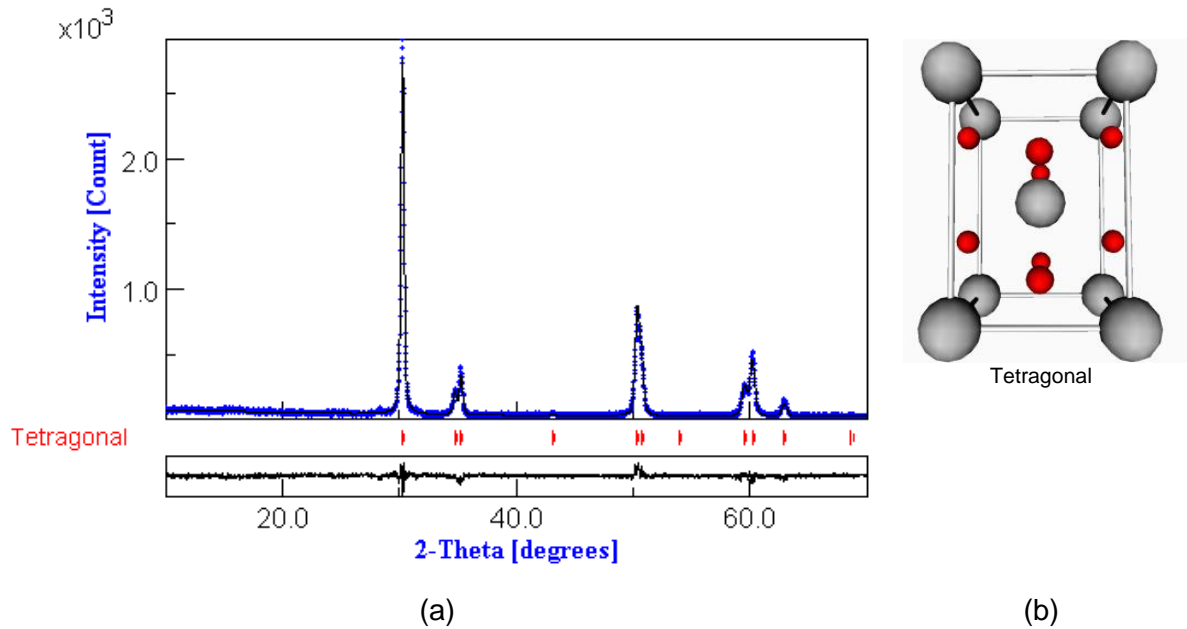


Figura 5.21. (a) Refinamiento Rietveld del sólido del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenido por precipitación controlada, tratado a 1000°C y (b) celda unitaria de la estructura cristalina.

En este difractograma se observan todos los picos característicos de la fase tetragonal. La indexación de cada uno de estos picos muestra una correcta correspondencia con el patrón calculado para la circonia tetragonal perteneciente al grupo espacial $P4_2/nmc$. Teniendo en cuenta la evolución de las fases con la temperatura, la obtención de la fase tetragonal con un 6% molar de CaO se logró por la incorporación de vacancias de oxígeno en el sistema, lo que posiblemente generó un re-arreglo de la estructura cristalina, relacionada con la estructura fluorita, simultáneamente con un desplazamiento de los oxígenos sobre el eje c, como se observa en la celda unitaria de la estructura cristalina presente en este material.

Los parámetros de la estructura cristalina se presentan en la tabla 5.7 y 5.8.

Tabla 5.7. Indexación del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ obtenido por precipitación controlada, y tratada a $1000^\circ C$.

INDEXACIÓN FASE TETRAGONAL					
h	k	l	M	d	2θ
1	0	1	8	2.957520	30.194086
0	0	2	2	2.585418	34.667859
1	1	0	4	2.549473	35.172467
1	0	2	8	2.101064	43.015082
1	1	2	8	1.815324	50.216751
2	0	0	4	1.802749	50.591614
2	0	1	8	1.702262	53.810383
1	0	3	8	1.555056	59.385900
2	1	1	16	1.539323	60.054876
2	0	2	8	1.478760	62.786539
2	1	2	16	1.368158	68.529769

El polvo cerámico obtenido corresponde a un material con 100% de fase tetragonal que tiene una celda tetragonal centrada en el cuerpo como celda unitaria (grupo espacial $P4_2/nmc$), con un desplazamiento de los oxígenos en el eje c , y dimensiones para a de 3.6054 \AA y para c de 5.1708 \AA . El tamaño de cristalito es de 72.5 nm y su densidad es de 5.93 g/cm^{-3} .

Tabla 5.8. Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra del sistema $ZrO_2-6\%CaO$ tratada a $1000^\circ C$.

Residuos del refinamiento	S= 1.20 Rwp(%) = 13.26 Rb (%) = 9.58 Rexp (%) = 11.02
% Fases	Fase Tetragonal 100 %
Parámetros de red	a : 3.6054 \AA c : 5.1708 \AA
Tamaño de cristalito	$D_T: 725.3753 \text{ \AA}$
Microdeformaciones de la red	0.002
Densidad (g/cm^3)	5.93

Finalmente, en la figura 5.22 se asignaron los planos cristalinos al difractograma anterior y se concluye que este es el difractograma característico de una fase tetragonal pura del óxido de circonio.

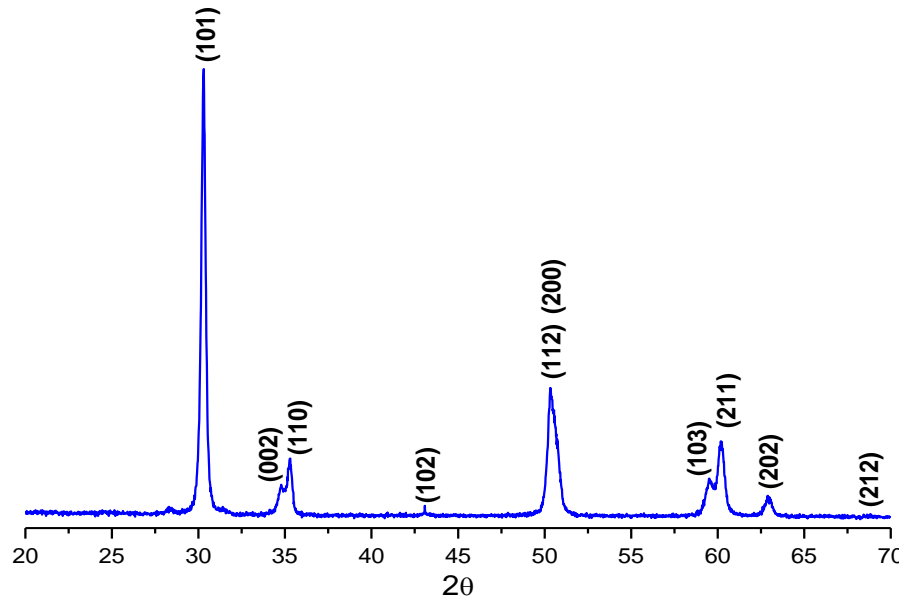


Figura 5.22. Indexación del difractograma característico de la fase tetragonal pura del óxido de circonio dopado estabilizada a temperatura ambiente, obtenido en este trabajo.

5.5.4. Microscopía electrónica

Con el fin de determinar la morfología y el tamaño de las partículas en las muestra obtenidas, los polvos cerámicos se observaron con microscopia electrónica de transmisión MET y de barrido MEB

5.5.4.1. Micrografías MET de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

En la figura 5.23 se muestra la micrografía del polvo cerámico tratado a la menor temperatura utilizada (600°C).

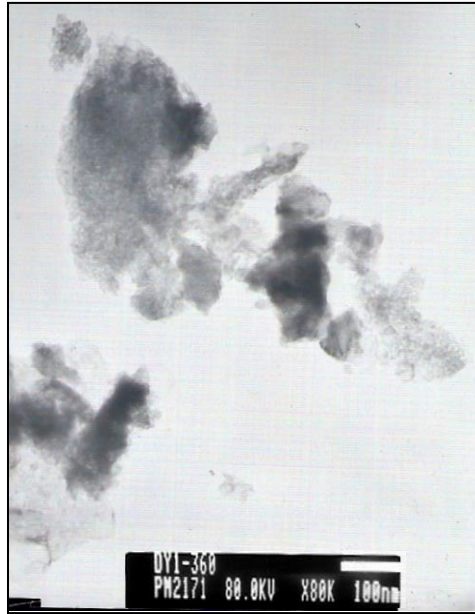


Figura 5.23. Micrografía MET de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ obtenidos por precipitación controlada y tratados a $600^\circ C$

En esta micrografía se puede observar aglomerados de partículas primarias de aspecto blando (zonas menos oscuras) con una morfología no definida y con tamaños de ~ 100 nm y superiores. Haciendo un análisis más detallado de la imagen MET, mediante el análisis de imágenes con el software ImagePro-Plus 6.0, se estimó que el tamaño de las partículas más pequeñas oscila entre 10 y 30 nm.

5.5.4.2. Micrografías MET y MEB de polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$

En este sistema se tomó la muestra correspondiente a la temperatura más baja ($600^\circ C$) para determinar su morfología, tamaño y distribución de las partículas. La micrografía MET se presenta la figura 5.24.

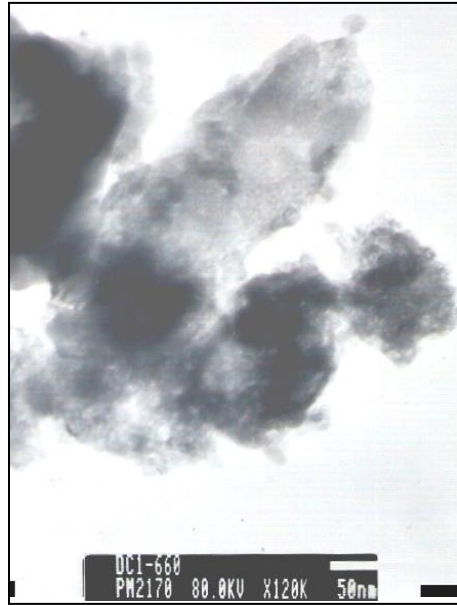
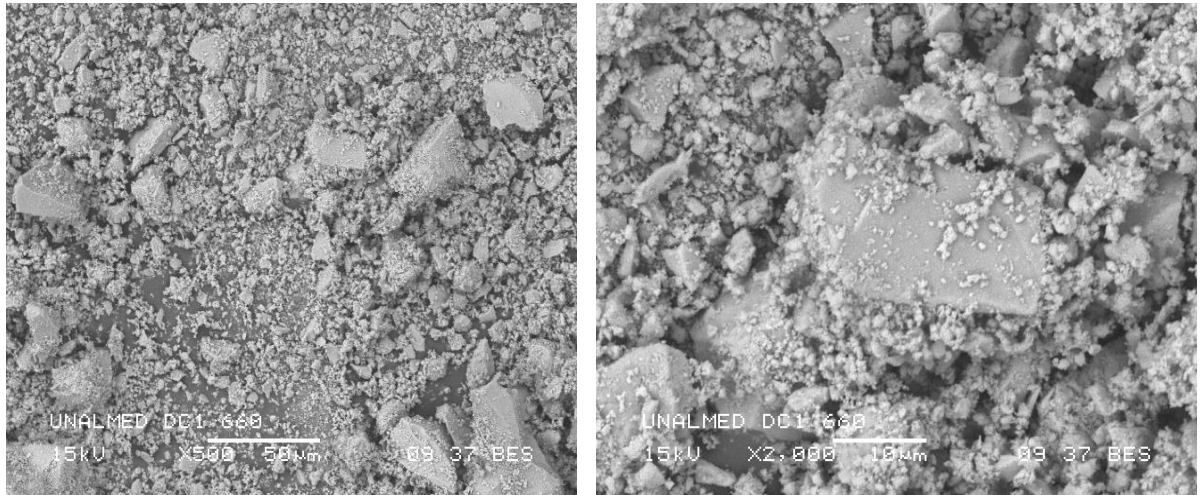


Figura 5.24. Micrografía MET de polvos cerámicos del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenidos por precipitación, y tratados a 600°C.

En esta micrografía se observan algunos aglomerados blandos, agrupaciones de aspecto claro, y otros duros, manchas oscuras, que pueden deberse a la alta reactividad de las partículas primarias y su tendencia a la aglomeración. Sin embargo, analizando la fotografía con el software ImagePro-Plus 6.0, se pudo estimar que algunas partículas tienen un tamaño aproximado de ~10 nm, con morfología no definida.

Adicionalmente, estos polvos cerámicos fueron analizados con microscopía electrónica de barrido. Aquí se puede observar la topografía de los polvos cerámicos y también el análisis puntual con una sonda EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X).

Las micrografías MEB se muestran en la figura 5.25. Un análisis de las micrografías muestra aglomerados de las partículas con un tamaño aproximado de 20 μm , así como partículas individuales con un tamaño aproximado de 0.05 μm .



(a)

(b)

Figura 5.25. Micrografías MEB de polvos cerámicos del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenidos por precipitación controlada, y tratados a 600°C, Las dos micrografías corresponden a aumentos de (a) 500X y (b) 2000X.

Luego se hizo un análisis con la sonda EDS en la región demarcada en la figura 5.26.

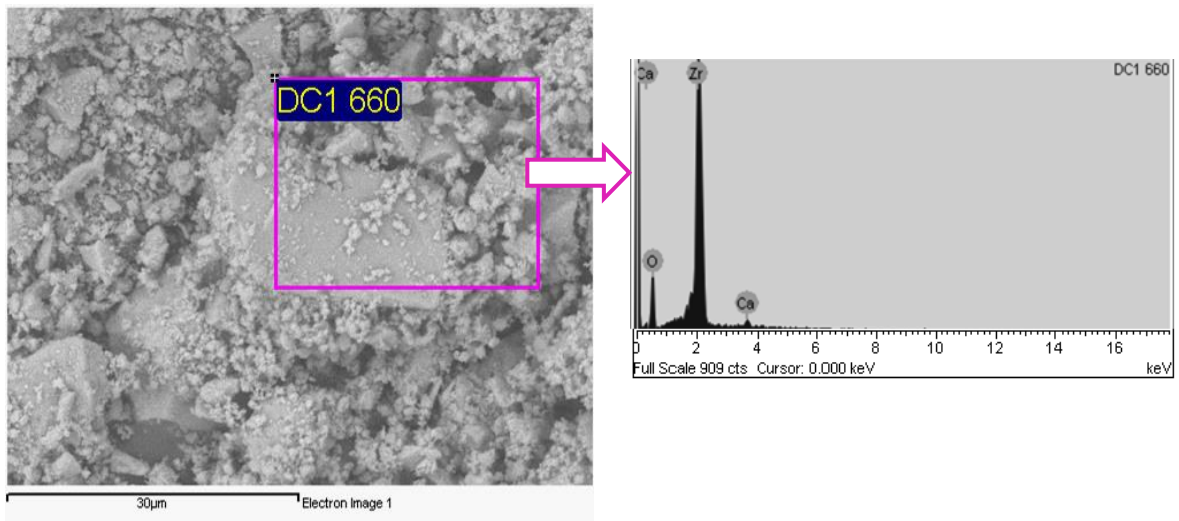


Figura 5.26. Análisis con sonda EDS del polvo cerámico del sistema ZrO_2 -6%CaO obtenido por precipitación controlada y tratada a 600°C.

De este análisis se pueden observar las líneas correspondientes a las energías de dispersión particulares de los átomos de Zr, Ca y O, contenidos en la estructura cristalina de este sistema. De esta forma se verifica que los iones de Ca^{2+} se han logrado introducir en la estructura y sustituyendo a los iones de Zr^{4+} , lo que permite la estabilización de la fase tetragonal de este material.

CAPÍTULO 6

6. PROCESAMIENTO CERÁMICO Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En este trabajo se utilizó el prensado uniaxial para conformar los polvos cerámicos obtenidos por los dos métodos de síntesis utilizados. Aunque se obtuvo la fase tetragonal pura a una temperatura de 1000°C (sistema $ZrO_2-6\%CaO$), estos polvos cerámicos presentan menor sinterabilidad, por lo tanto se tomaron las muestras tratadas a 600°C donde hay coexistencia de fases, pero la fase tetragonal es la fase mayoritaria y los polvos son más reactivos, permitiendo obtener piezas densas y bien conformadas. Los detalles de este proceso se muestran a continuación.

6.1. Conformado de piezas cerámicas

La aglomeración de partículas produce defectos estructurales adversos al someter los materiales conformados a tratamiento térmico. Afortunadamente, en la síntesis de los polvos cerámicos se observó que los polvos tratados a 600°C, presentaron una menor aglomeración, menor tamaño de partícula, y menor tamaño de cristalito, lo que debe favorecer la conformación de piezas con buena densidad.

6.1.1. Prensado de los polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

Los polvos cerámicos de este sistema obtenido por los dos métodos de síntesis, fueron sometidos a proceso de conformación por prensado uniaxial. Fueron usados varios valores de presión con el fin de obtener el valor óptimo de presión que permita obtener un cuerpo verde con la mayor densidad posible. En la figura 6.1 se muestran las curvas densidad en función de la carga aplicada.

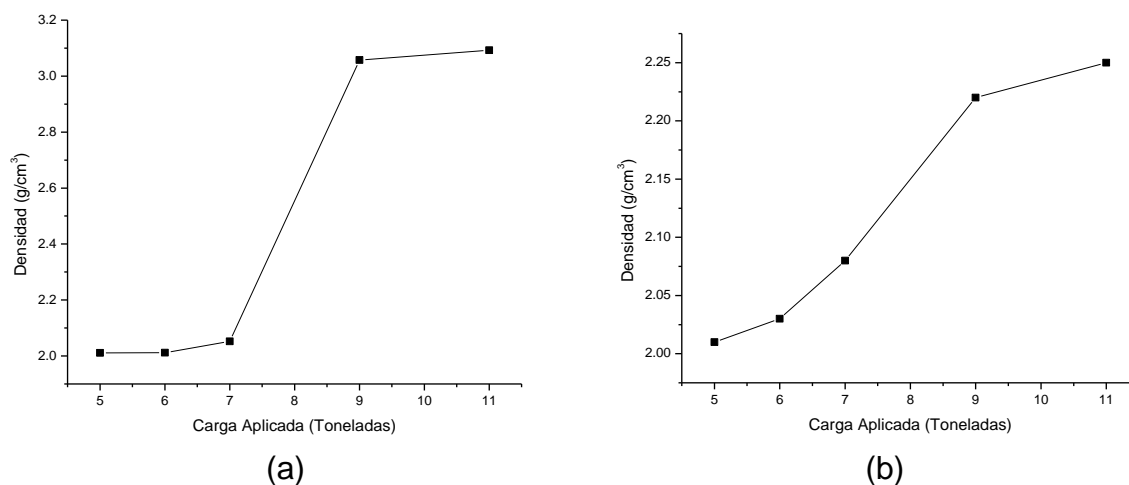


Figura 6.1. Curvas de la densidad en función de la carga aplicada a las pastillas conformadas con polvos sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini del sistema ZrO₂-3%Y₂O₃.

Se puede observar que para ambos métodos de síntesis la máxima densidad alcanzada se obtiene a una carga aplicada de 11 toneladas (carga máxima de la prensa). Sin embargo, para fabricar las pastillas a este valor de carga se tuvieron que realizar varias pruebas hasta que las pastillas no sufrieran laminación o rompimiento de sus bordes.

La máxima densidad en verde lograda en las pastillas conformadas con los polvos sintetizados por precipitación controlada fue de 3.1 g/cm³, que corresponde aproximadamente al 50% de la densidad teórica (6.05 g/cm³), mientras que la máxima densidad de las pastillas conformadas con los polvos sintetizados por Pechini, fue de 2.25 g/cm³, aproximadamente 40 % de la densidad teórica.

6.1.2. Prensado de los polvos cerámicos del sistema ZrO₂-6%CaO

En la figura 6.2, se muestran las curvas de densidad en función de la carga aplicada para las pastillas obtenidas con los polvos del sistema ZrO₂-6%CaO sintetizados por precipitación controlada y por Pechini.

La máxima densidad en verde lograda para las pastillas conformadas con los polvos sintetizados por precipitación controlada fue de 3.2 g/cm^3 , y la máxima densidad alcanzada de las pastillas conformadas con los polvos sintetizados por Pechini fue de 2.9 g/cm^3 , en general, aproximadamente 50% de la densidad teórica.

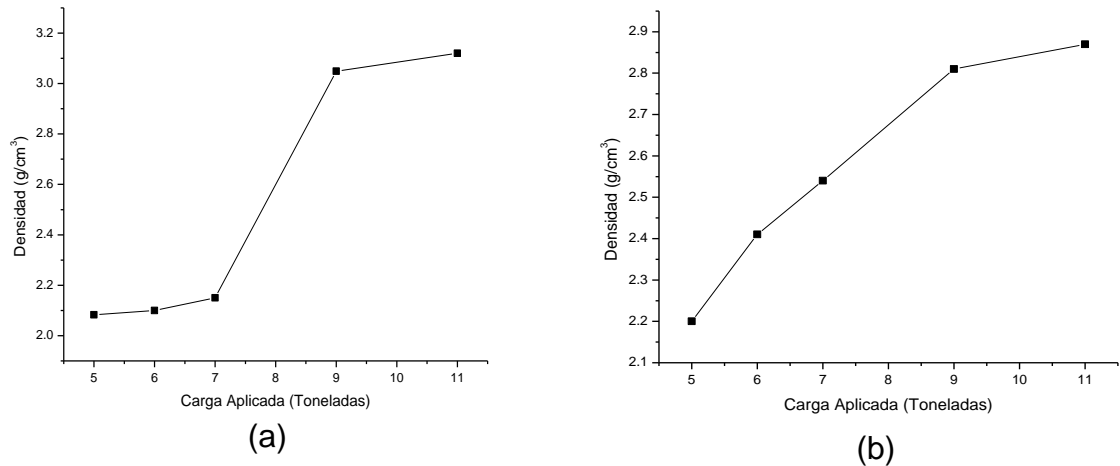


Figura 6.2. Curvas de la densidad en función de la carga aplicada a las pastillas conformadas con polvos sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$.

En general, el comportamiento de las pastillas conformadas con los polvos cerámicos de los sistemas $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$, mostró que el valor de la densidad en verde puede aumentar si se trabaja con cargas más altas. Siguiendo este criterio, se debería utilizar la carga máxima de 11 toneladas, pero debido a que las pastillas sufrieron laminación a esta carga, evitando obtener una pieza bien conformada, la presión de compactación se fijó en 9 toneladas ($\sim 660 \text{ MPa}$). A este valor de carga se obtienen densidades cercanas a las alcanzadas aplicando una carga de 11 toneladas, pero con la ventaja de que se pueden conformar o fabricar pastillas de una forma reproducible y con geométrica homogénea, permitiendo su fácil manipulación y medición de sus dimensiones.

6.2. Sinterización de las piezas cerámicas conformadas

Para sinterizar las piezas cerámicas de óxido de circonio se utilizó una rampa de calentamiento. La rampa de calentamiento se estableció con el fin de eliminar agua (~120°C) y ligante (400°C) presentes en las pastillas conformadas. Además, se trabajó con una velocidad de calentamiento de 3°C/min para evitar grietas en las pastillas que se podrían generar por la rápida eliminación de estos compuestos. Finalmente se llevó a la temperatura de sinterización por dos horas a una velocidad de 5°C/min.

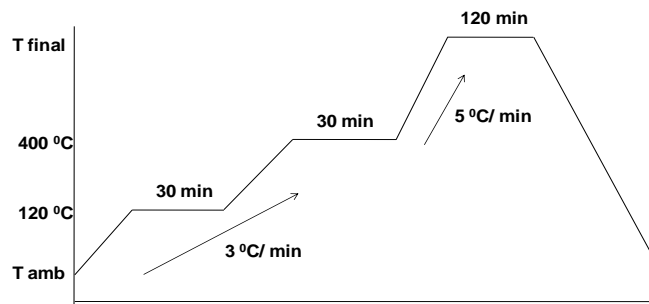
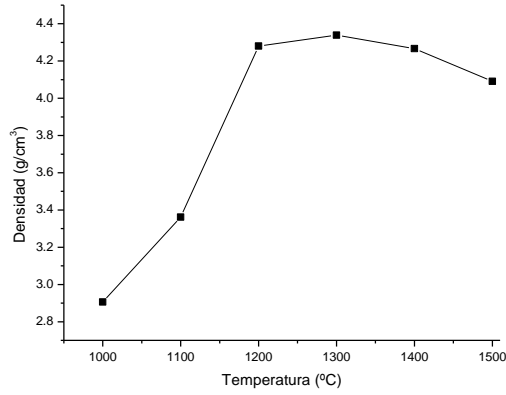


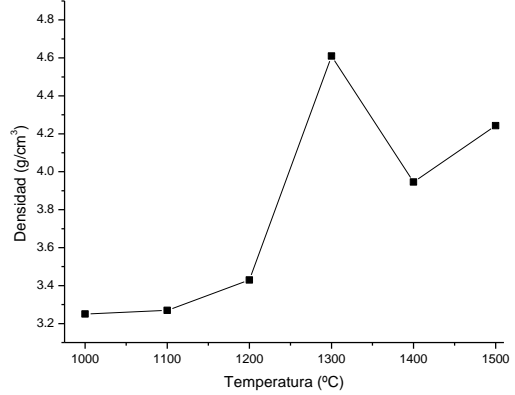
Figura 6.3. Rampa de calentamiento utilizada para sinterizar las piezas cerámicas.

6.2.1. Sinterización de las piezas cerámicas de óxido de circonio del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

Las piezas conformadas fueron sinterizadas a 1000°C, 1100°C, 1200 °C, 1300°C, 1400°C y 1500°C por 2 horas. Los resultados se muestran en la figura 6.4. De estas gráficas se puede observar que alrededor de 1300°C se logra la mayor densidad de las piezas. En el mejor de los casos se obtiene una densidad de 4.6 g/cm³ para las pastillas conformadas con polvos sintetizados por Pechini y de 4.3 g/cm³ para las pastillas conformadas con polvos sintetizados por precipitación controlada, esto corresponde aproximadamente a valores entre 71.3% y 76.3% de la densidad teórica (6.03 g/cm³)



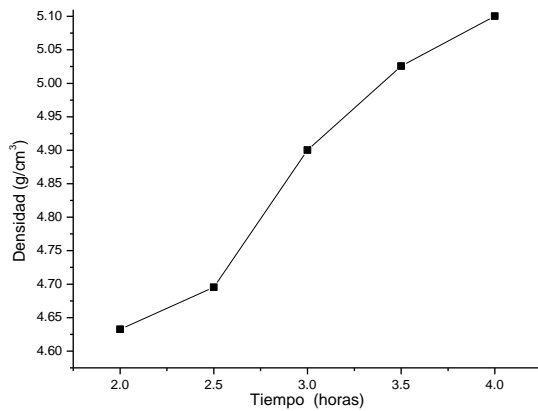
(a)



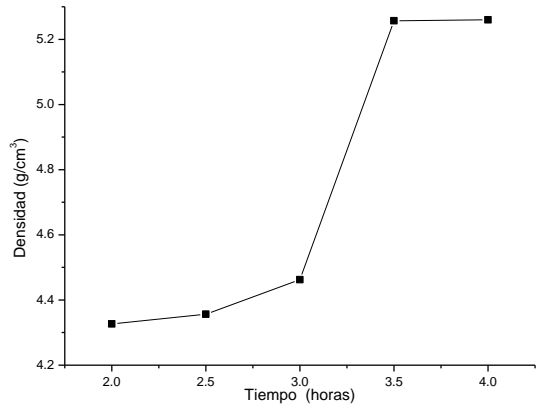
(b)

Figura 6.4. Curvas de la densidad en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema ZrO₂-3%Y₂O₃, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.

Luego, para determinar la evolución de la densidad de las piezas cerámicas en función del tiempo de sinterización a 1300°C, se sinterizaron piezas por 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 horas. Los resultados se muestran en las figura 6.5.



(a)



(b)

Figura 6.5. Curvas de la densidad en función del tiempo de sinterización de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema ZrO₂-3%Y₂O₃, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.

De estos resultados se determinaron densidades de 5.1 g/cm³ y 5.2 g/cm³, para las pastillas conformadas con polvos sintetizados por el método de precipitación

controlada y por Pechini, respectivamente, sinterizadas a 1300°C por 4 horas. Estas densidades corresponden al 85.4% de la densidad teórica.

Posteriormente, con el fin de estimar un valor de porosidad de las pastillas de mayor densidad, se realizaron inmersiones en agua de las mismas por 24 horas. Este procedimiento permitió determinar un valor relativo de porosidad aparente en las pastillas sinterizadas, relacionando el valor del peso de las pastillas, antes y después de la inmersión en agua. Los resultados muestran que las pastillas fabricadas con el material sintetizado por precipitación, y sinterizada a 1300°C, tiene valores de porosidad, de alrededor de 20%. Esto seguramente se debe a que los aglomerados en los polvos cerámicos no se lograron romper, lo que causó la porosidad y a su vez la presencia de poros afectó la compactación óptima de las piezas. La generación de porosidad se puede atribuir también a la volatilización del ligante utilizado en la conformación de las pastillas, lo que puede producir poros que no se eliminaron sistemáticamente.

Las pastillas fabricadas con el material sintetizado por Pechini, y sinterizado a 1300°C, tuvieron valores de porosidad de aproximadamente 12%. Este valor de porosidad bajo concuerda con el alto valor de densidad de estas piezas cerámicas.

También se realizaron curvas de contracción donde se confirmó el proceso de densificación de las piezas. Las curvas obtenidas corresponden a la medida de las dimensiones del diámetro de las pastillas cilíndricas. En estas curvas se observa que las pastillas contraen sus dimensiones (hay disminución de la longitud y del diámetro) y se puede decir que las piezas están densificando a medida que la temperatura aumenta. Las curvas se muestran a continuación.

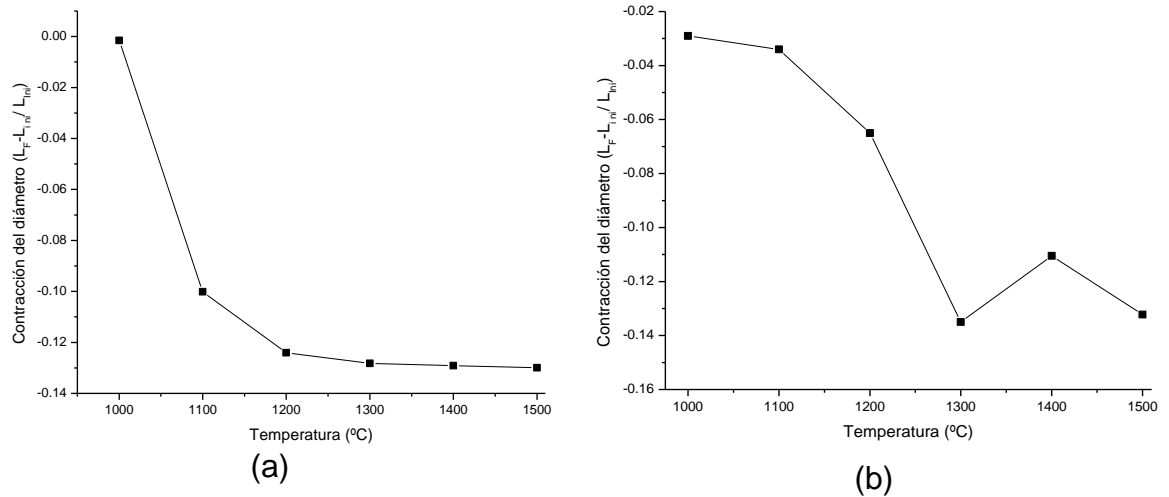


Figura 6.6. Curvas de contracción en función de la temperatura, de piezas sinterizadas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-3\%Y_2O_3$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.

Las pastillas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini y sinterizadas a una temperatura de $1300^\circ C$ presentaron mayor contracción, lo que se puede asociar a la alta densidad de estas piezas.

6.2.2. Sinterización de las piezas cerámicas de óxido de circonio del sistema $ZrO_2-6\%CaO$

El proceso anterior se repitió para las piezas conformadas con esta materia prima, sinterizadas a $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$, $1300^\circ C$, $1400^\circ C$ y $1500^\circ C$ por 2 horas para obtener la temperatura a la cual se obtiene la mayor densidad. Los resultados se muestran en la figura 6.7.

En este caso se observa que las pastillas preparadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación y sinterizadas a una temperatura de $1300^\circ C$, logran el mayor valor de densidad (4.23 g/cm^3). Para el caso de las pastillas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini, el mayor valor de densidad fue de 4.85 g/cm^3 , el cual se obtuvo para la sinterización realizada a $1400^\circ C$. Este último

valor de densidad corresponde aproximadamente al 80% de la densidad teórica del óxido de circonio correspondiente (6.03 g/cm^3).

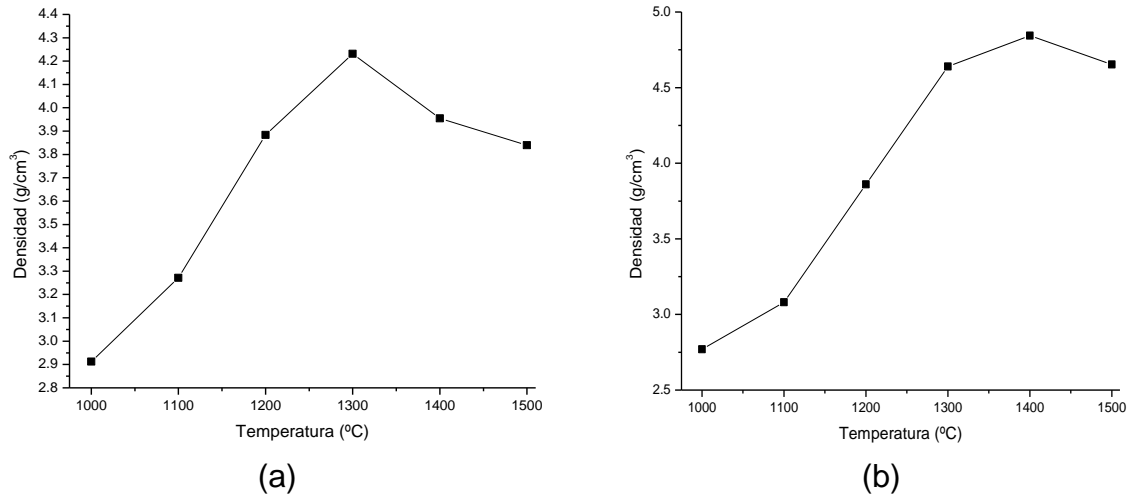


Figura 6.7. Curvas de la densidad en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.

Posteriormente, se hicieron las curvas de tiempo de sinterización a 1300°C vs densidad, para ello se tomaron muestras conformadas a 9 toneladas y se sinterizaron a 1300°C por 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 horas (las pastillas conformadas con polvos obtenidos por Pechini debieron ser sinterizadas a 1400°C (mayor densidad) pero con el fin de comparar los resultados con el sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$, se sinterizó a 1300°C). Las curvas obtenidas se muestran en la figura 6.8.

Los resultados de esta prueba revelan que se obtuvieron como densidades máximas 5.0 g/cm^3 y 5.5 g/cm^3 que corresponden a las piezas cerámicas conformadas con polvos sintetizados por el método de precipitación controlada y por el método Pechini, respectivamente. La mayor densidad, correspondiente al 93.4% de la densidad teórica, y esta fue obtenida en las piezas cerámicas conformadas con polvos sintetizados por el método Pechini.

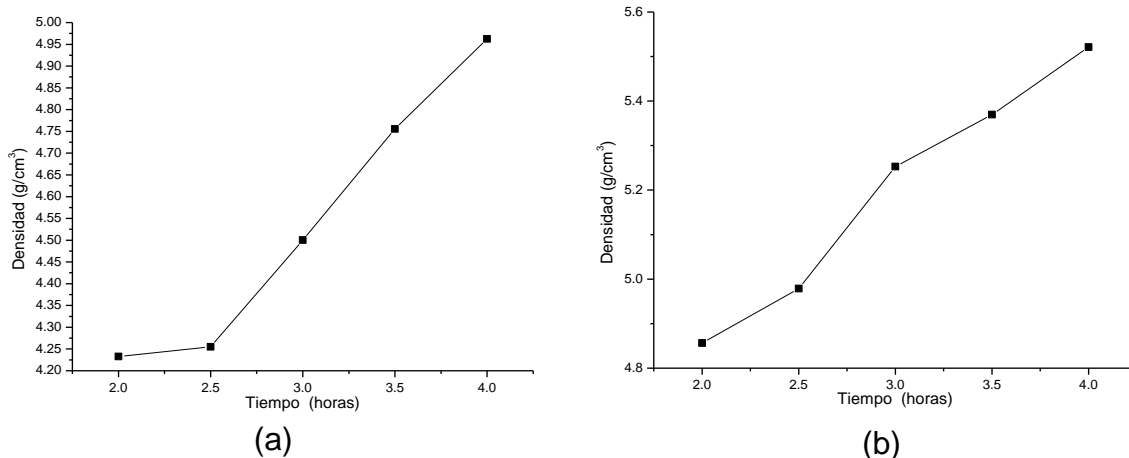


Figura 6.8. Curvas de la densidad en función del tiempo de sinterización a 1300°C, de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema ZrO_2 -6%CaO, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini

A las pastillas que presentaron la mayor densidad se le realizó inmersión en agua por 24 horas para estimar su porosidad. La pastilla fabricada con el material sintetizado por Pechini y sinterizada a 1300°C tiene una porosidad de aproximadamente 8%, lo que está relacionado con el alto valor de densidad final. La pastilla conformada con el material sintetizado por precipitación controlada y sinterizada a 1300°C tuvo una porosidad de 11.2%, esto se puede asociar a la volatilización del aglomerante (PVA) que generó poros y también a la presencia de aglomerados que afectaron la óptima compactación de las piezas.

Para determinar los procesos de sinterización presentes en las piezas se realizaron curvas de contracción. Las curvas obtenidas, figura 6.9, corresponden a la contracción de las pastillas cilíndricas por el efecto de la temperatura, tomando como medida su diámetro.

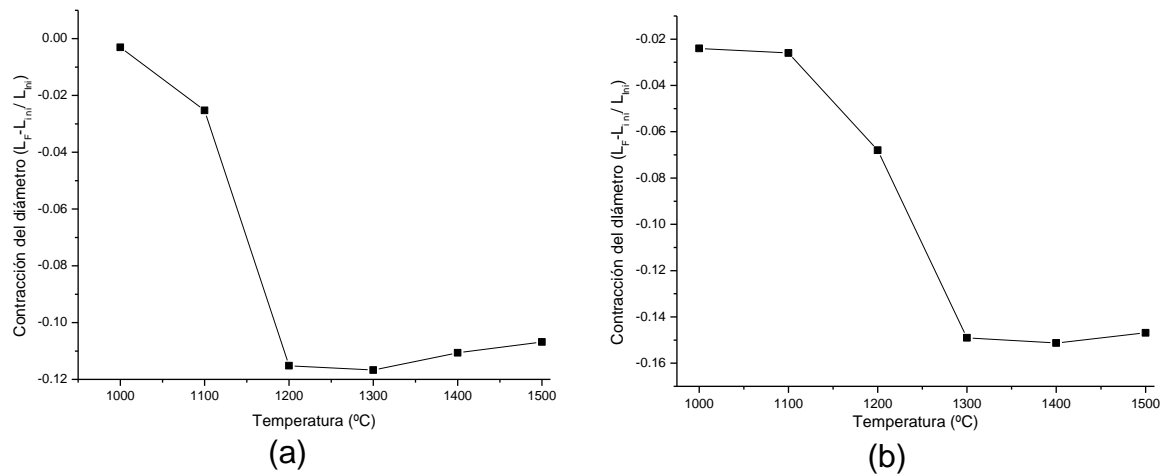


Figura 6.9. Curvas de contracción en función de la temperatura de pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $ZrO_2-6\%CaO$, sintetizados por (a) el método de precipitación controlada y (b) por Pechini.

En estas curvas se observa que las muestras sufren un proceso de contracción. Las pastillas conformadas con polvos cerámicos sintetizadas por Pechini tienen los mayores valores de contracción, lo que significa que estas piezas tienen mayor densidad, hecho que se confirmó anteriormente.

6.3. Caracterización mecánica de las piezas sinterizadas

El ensayo de Indentación Vickers exige que la superficie de las piezas este pulida y libre de defectos, y así poder observar la huella dejada por el indentador.

6.3.1. Estudio del pulido de las piezas cerámicas para su posterior Indentación

Para realizar esta prueba de dureza Vickers, las piezas cerámicas sinterizadas fueron pulidas en una pulidora automática, con lijas abrasivas de diferentes tipos y finalmente con un paño blando de $3\mu m$. El pulido se hizo por 5 min a una velocidad de 100 rpm y una fuerza de 2 N. Hay que resaltar que debido a las

características de las piezas sinterizadas no se consiguió un pulido perfecto, como se observa en la figura 6.10, ya que durante el pulido saltan granos de material dejando un hueco, en lugar de quedar toda la superficie plana.

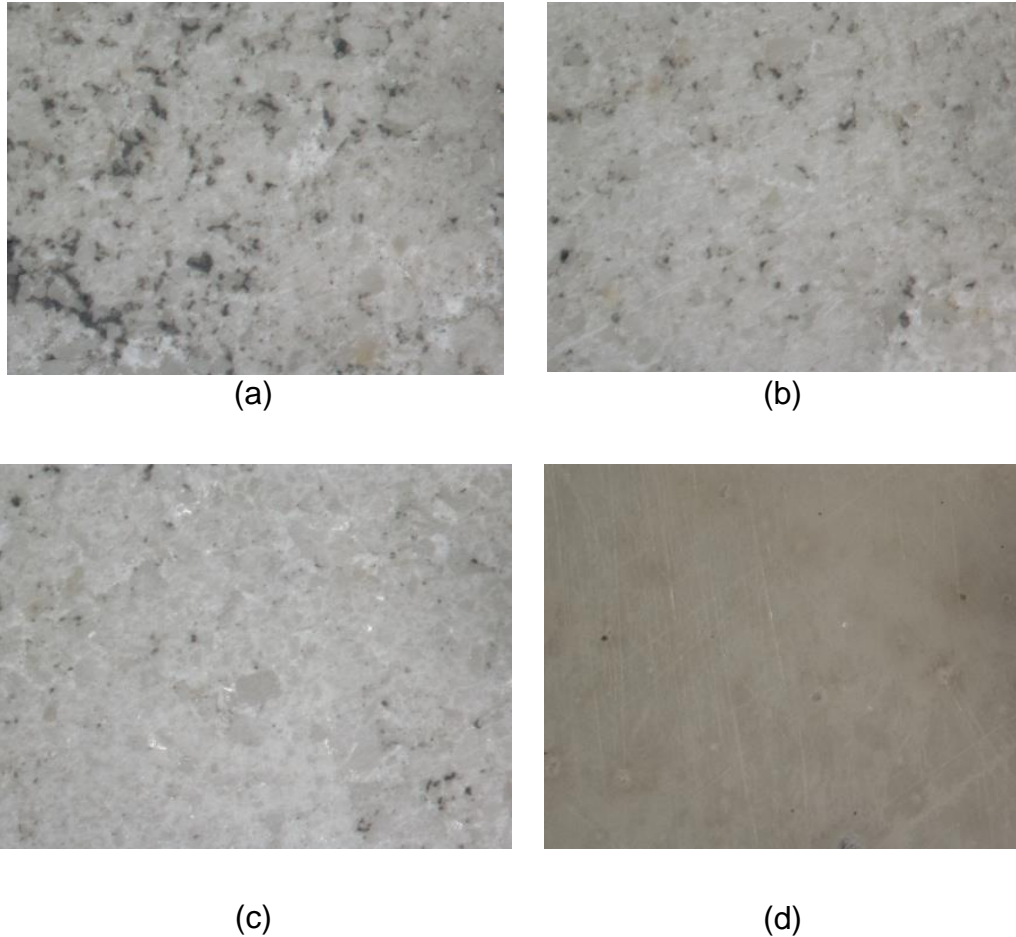


Figura 6.10. Evolución del pulido de la superficie de las piezas cerámicas de óxido de circonio dopado.

Solo las muestras que presentaban una alta densidad (mayor cohesión de los granos) dejaba una superficie con pocas irregularidades y las huellas dejadas por el indentador fueron observadas fácilmente.

El pulido de la superficie que alcanzaron las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini, es similar al mostrado en la figura 6.10.d, mientras que las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados

por precipitación controlada alcanzaban como máximo un pulido similar al mostrado en la figura 6.10.c, esto se debió a granos que se desprendieron de la superficie de la pastilla, dejando imperfecciones que impidieron un pulido homogéneo.

6.3.2. Indentación Vickers

Después del pulido de las piezas cerámicas fueron indentadas cinco veces en diferentes zonas de la superficie para obtener un valor medio de los valores de dureza. Las huellas hechas en la superficie del material fueron medidas directamente por el instrumento, mediante la medición de las diagonales de la huella con la ayuda de un microscopio óptico y su sistema de medición incorporado. Además, con el fin de corroborar estas medidas se tomaron fotografías de las superficies indentadas con un microscopio óptico, y se midieron las diagonales de las huellas mediante el programa ImagePro-Plus 6.0.



Figura 6.11. Imágenes de microscopía óptica de huellas hechas en superficies de las piezas pulidas conformadas con polvos sintetizados por (a) Pechini y (b) precipitación controlada.

Inicialmente las fotografías se calibraron, se determinaron las diagonales de las huellas y posteriormente se calculó el valor de dureza Vickers. Este valor fue muy

cercano al arrojado por el microindentador, por lo que se procedió a trabajar sólo con el valor arrojado por el sistema incorporado en el microindentador.

6.3.2.1. Ensayos de dureza en piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$

En la tabla 6.1 se muestran los resultados de dureza de las piezas conformadas y sinterizadas obtenidas en este trabajo. La expresión HV X/30 indica la dureza Vickers a una carga X por 30 segundos.

Tabla 6.1. Dureza Vickers de piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 2 horas a diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterización °C	Carga		
	1000 gF	500 gF	300 gF
	Dureza HV 1/30	Dureza HV 0.5/30	Dureza HV0.3/30
PECHINI			
1100	99	80	100
1200	80	102	129
1280	313	307	859
1300	346	378	1079
1400	194	188	367
1500	234	315	940
PRECIPITACION CONTROLADA			
1200	81	88	113
1300	278	294	513
1400	137	191	372
1500	201	236	495

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de dureza tienden a valores mayores de dureza para carga aplicada menor, y esto es evidente en todas las piezas analizadas a las cuales se les aplicó una carga de 300, 500 y 1000 gf.

De la tabla 6.1 se observa que las piezas sinterizadas a 1300 °C por 2 horas, muestran los mayores valores de dureza, específicamente un valor máximo de dureza alcanzado de 1079 HV (PECHINI) y un valor máximo de dureza de 513 HV (PRECIPITACIÓN CONTROLADA), que corresponde a huellas hechas con una carga aplicada de 300 gF por treinta segundos.

Si se tienen en cuenta las normas ASTM C 1327-99, que recomiendan como estándar de carga 1 Kgf para analizar la microdureza Vickers de los materiales cerámicos avanzados, los valores de dureza mas altos son 346 HV (PECHINI) y 278 HV (PRECIPITACIÓN CONTROLADA), confirmando que a 1300 °C se obtienen los mayores valores.

Por otro lado, se tomaron las muestras sinterizadas a 1300 °C por 4 horas las cuales tuvieron el mayor valor de densidad en este sistema, y se determinó solo la dureza HV recomendada según las normas ASTM C 1327 [35]. Estos resultados se consignaron en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Dureza Vickers de piezas de $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 4 horas a 1300 °C

Carga 1000 gf	
Muestras	Dureza HV 1/30
PECHINI	1125
PRECIPITACION CONTROLADA	1006

Estos valores de dureza son mayores a los obtenidos con las pastillas sinterizadas a 1300°C por 2 horas, comprobando la dependencia de la dureza con la densidad de las piezas sinterizadas y con lo cual se puede decir que las propiedades mecánicas del material, en este caso la dureza, están asociadas al grado de densificación de las piezas.

6.3.2.2. Ensayo de dureza en piezas de $ZrO_2-6\%CaO$

En la tabla 6.3 se muestran los resultados de dureza de las piezas sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

Tabla 6.3. Dureza de piezas de $ZrO_2-6\%CaO$, conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 2 horas a diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterización °C	Carga		
	1000 gF	500 gF	300 gF
	Dureza HV 1/30	Dureza HV 0.5/30	Dureza HV 0.3/30
PECHINI			
1100	101	139	342
1280	555	574	945
1300	522	673	999
1400	975	1129	1233
1500	554	581	1001
PRECIPITACIÓN CONTROLADA			
1200	256	301	521
1300	516	906	936
1400	960	1082	1122
1500	755	1019	962

Independientemente de la carga aplicada, las piezas sinterizadas a 1400 °C, tuvieron los mayores valores de dureza, si se comparan con los valores obtenidos con las otras temperaturas de sinterización. Esta condición se debe al incremento de la densidad de las piezas sinterizadas a esta temperatura, tal y como se determinó en el capítulo anterior.

Por otro lado, se tomaron piezas sinterizadas a 1300 °C por 4 horas para realizarle la prueba de dureza Vickers. Los resultados de dureza se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Dureza Vickers de piezas de ZrO_2 -6%CaO conformadas con polvos sintetizados por Pechini y por precipitación controlada, sinterizadas por 4 horas a 1300 °C.

Carga 1000 gf	
Muestras	Dureza HV 1/30
PECHINI	1195
PRECIPITACION CONTROLADA	1090

El valor de dureza consignado en la tabla 6.4, correspondiente a PECHINI, es el valor más alto de dureza encontrado en este trabajo, el cual se puede asociar con el valor más alto de densidad de las piezas sinterizadas con la materia prima sintetizada por Pechini, que corresponde a un 93.4 % de la densidad teórica (el mayor valor de densidad obtenido en este trabajo).

Como aspecto final, Las piezas cerámicas indentadas con la carga máxima del instrumento utilizado (1 KgF), no presentaron grietas en los vértices de las huellas, por tal motivo no se pudo calcular el valor de la tenacidad a la fractura. Finalmente, los valores de dureza obtenidos muestran la existencia de una marcada influencia del método de síntesis de los polvos cerámicos de óxido de circonio dopado, sobre las propiedades mecánicas de las piezas conformadas con esta materia prima.

6.4. Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas

Las piezas cerámicas estudiadas corresponden a las que obtuvieron el mayor valor de dureza Vickers. Se fracturaron y se observaron por MEB.

6.4.1. Microscopia electrónica de barrido

En la figura 6.12 se presentan las as micrografías de las piezas del sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 .

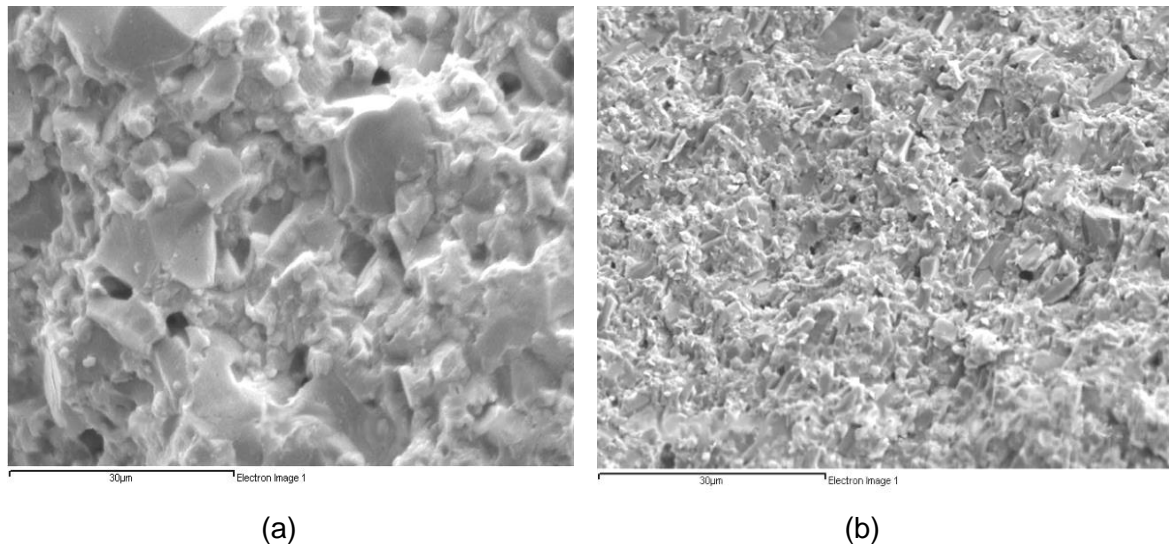


Figura 6.12. Micrografías MEB de la fractura de piezas sinterizadas a 1300 °C por 4 horas correspondientes al sistema ZrO_2 -3% Y_2O_3 sintetizado por (a) Pechini y (b) por precipitación controlada.

En las micrografías de la figura 6.12, se puede observar que no hay una distribución homogénea de tamaño de grano. El tamaño de grano de la muestra obtenida con polvos sintetizados por el método Pechini es mayor que el de la muestra obtenida con polvos sintetizados por el método de precipitación.

En el apartado 4.2.3 se observó que el tamaño de cristalito de los polvos obtenidos por el método de Pechini es menor que el obtenido por precipitación, apartado 5.5.3, de lo cual se puede concluir que los polvos obtenidos por el primer método son más reactivos y esto induce a que se puedan consolidar granos de mayor tamaño.

El tipo de fractura observada es una mezcla entre inter y transgranular; observándose que en los granos de mayor tamaño predomina la fractura transgranular y en los pequeños predomina la intergranular. Es evidente también la presencia de un gran porcentaje de porosidad en el material, lo que influyó notablemente en la baja densidad alcanzada por estas muestras;

aproximadamente 5.2 g/cm^3 (para las dos muestras), lo que representa el 85.4% de la densidad teórica.

Posteriormente, en la figura 6.13 se muestran las micrografías de las muestras del sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$. Aunque las muestras no presentan una microestructura totalmente homogénea, su homogeneidad es mayor que la presentada por las muestras del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$. La presencia de porosidad en estas muestras es menor y la fractura es una mezcla de inter y transgranular.

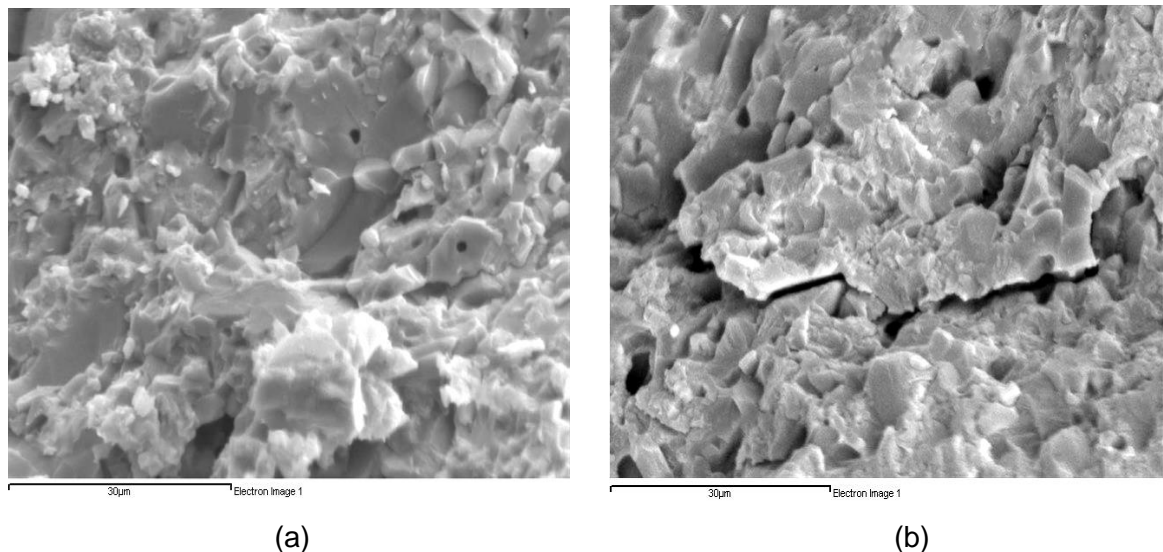


Figura 6.13. Micrografías MEB de la fractura de piezas sinterizadas a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas correspondientes al sistema $\text{ZrO}_2\text{-6\%CaO}$ sintetizado por (a) Pechini y (b) por precipitación controlada.

Al igual que la microestructura presentada por las muestras del sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$, el tamaño de grano es mayor para las muestras obtenidas con polvos sintetizados por el método Pechini, el pequeño porcentaje de porosidad observado en esta muestra es debido a poros atrapados en los granos de mayor tamaño; esta muestra presenta una fractura predominantemente transgranular. La densidad de ella alcanzó un valor de 5.5 g/cm^3 , lo que representa el 93.4% de la densidad teórica; esta fue la mayor densidad alcanzada.

En la muestra obtenida con polvos sintetizados por precipitación (figura 4.73.b), se puede observar una gran cantidad de fisuras que pueden ser debidas a defectos originados en el proceso de conformación asociado al procesamiento cerámico utilizado (prensado uniaxial), donde es difícil evitar la laminación de la pieza, generándose en ella fisuras y grietas. El bajo valor de densidad de esta muestra (5.0 g/cm^3) representa el 85% de la densidad teórica y puede estar relacionado con los defectos en la conformación y no con la pobre densificación de ella; pues se observa que esta muestra no tiene un porcentaje alto de porosidad. Aunque su densidad es próxima a los valores alcanzados por las muestras correspondientes al sistema $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$, la dureza presentada por ella es mucho mayor que para este sistema, lo que refleja que la densificación es mayor.

7. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se puede concluir lo siguiente.

El uso de rutas químicas favoreció la obtención de compuestos de circonia dopados con 3% de Y_2O_3 y 6% de CaO, con las fases cristalinas deseadas, a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 600°C) en comparación con las reportadas en la literatura, estos polvos poseen alta pureza y tamaño nanométrico.

En la síntesis del óxido de circonio tetragonal se encontró que la mayoría de los polvos cerámicos presentaban una mezcla de fases, debida a la desestabilización de la fase tetragonal cuando la temperatura aumentaba. Este aspecto fue determinante para proponer que las vacancias de oxígeno presentes en el material son las responsables de la estabilización de la fase tetragonal a temperatura ambiente.

Se logró estabilizar la fase tetragonal de la circonia, a temperatura ambiente, con 6% en moles de óxido de calcio, por medio del método de precipitación controlada, resultado hasta ahora no reportado en la literatura. Se observó que la estabilización de esta fase, a temperatura ambiente, depende del método de síntesis utilizado y de factores tales como el tipo de dopante y la temperatura de tratamiento térmico.

Fueron propuestas las posibles reacciones fisicoquímicas que ocurren dentro del proceso de precipitación controlada. Considerando algunos resultados de la literatura y los obtenidos en este trabajo, se planteó una propuesta del mecanismo de formación de las partículas obtenidas.

Se desarrolló un procedimiento novedoso para analizar los espectros de infrarrojo mediante la deconvolución de las bandas con funciones PseudoVoigt, para encontrar las componentes individuales que forman cada una de las bandas del espectro analizadas.

Se desarrolló un procedimiento novedoso para cuantificar las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras y para calcular el tamaño de cristalito, la micro-deformación de la red, las dimensiones de la celda unitaria, entre otros parámetros cristalográficos, mediante la aplicación del refinamiento Rietveld al difractograma del material de interés. Con estos resultados se propusieron las estructuras cristalinas en cada uno de los casos estudiados.

Polvos cerámicos con una menor presencia de aglomerados y prescindir del uso de aditivos en el proceso de conformación, permite obtener una microestructura homogénea del cuerpo verde lo que posteriormente favorece en procesos de densificación durante la sinterización. Las piezas obtenidas con polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini presentaron los mayores valores de densidad.

El proceso de conformación de los polvos cerámicos influye en la sinterización de la pieza en verde lo que se refleja en las propiedades, en este caso mecánicas, de las muestras obtenidas. Se esperaba que la mayor dureza fuera presentada por la muestra que tenía fase tetragonal, o sea la obtenida por el método de precipitación en el sistema ZrO_2 -6%CaO, pero la pobre densificación de la muestra (debido a la laminación), influyó en sus propiedades.

El mayor valor de dureza Vickers fue obtenida para la pieza conformada con polvos de ZrO_2 -6%CaO, sintetizados por el método Pechini y sinterizadas a 1300°C por 4 horas. Este valor de dureza (1195 HV) tienen un valor cercano al valor mínimo establecido en las especificaciones de la circonia para aplicaciones estructurales (1200 HV), recomendado por la ASTM F 1873-98.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Callister, W. Introducción a la Ciencia de los Materiales. Ed. Reverté S.A. 1998.
- [2] Askeland, D. Ciencia e Ingeniería de Materiales Cerámicos. Editorial Thomson 3ED. 1998.
- [3] Winterer, M., Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure, Springer-Verlag Berlín Heidelberg. 2002.
- [4] Garvie R. C., Hannink H, Pascoe T. Ceramic steel?. Nature 258, pp 703 – 704. 1975.
- [5] Stevens, R. Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron Ltd., U. K., 1986.
- [6] Santos, C. Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al₂O₃ particles Ceramics International 35. pp 709–718. 2009
- [7] Shackelford, J, Doremus R. Ceramic and Glass Materials : Structure, Properties and Processing. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.2008.
- [8] Igawa N. Ishii Y. Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K,J. Amer. Ceram. Soc. Vol 84 N°5. pp 1169-71. 2001.
- [9] Syamaprasad U et al, Zirconia ceramics by thermal plasma, Trans. Ind. Ceram. Soc., 52, 35–46 1993.
- [10] Houchin M. R, Jenkins D. H, Sinha H. N. Production of high-purity zirconia from zircon”, Am. Ceram. Soc. Bull., 69, 1706 – 1710. 1990.
- [11] Otterstedet J., Brandreth D. A.. Small particles technology. Plenum Press. New York. 1998.

- [12] Eror, N. G., Anderson H.U. Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials; pp. 571- 77 Better Ceramics Through Chemistry, Ed. Ited, 1986.
- [13] Pechini M. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. United States Patent. July 11. 1967.
- [14] Jolivet J. P., Henry M. Livage J. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. John Wiley & Sons Ltd, New York. 2000.
- [15] Kingery W. D., Francois, B., Sintering and Related Phenomena, Gordon and Breach, New York, 1967, pp 23.
- [16] Fischer-Cripps A.C., A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. Vacuum, 58, 569-585, 2000.
- [17] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part A, John Wiley & Sons, Inc., 5 Ed., 1978.
- [18] Mackenzie, R. c., Thermal Analysis: Fundamental Aspects, Academic Press Inc. 1970.
- [19] Suryanarayana C., M Grant Norton. X-Ray Diffraction, a practical approach. Plenum press. 1998.
- [20] Young R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 5. 1995.
- [21] Will G. Powder diffraction: the Rietveld method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Berlin. New York: Springer, 2006.
- [22] Carter B. Williams D. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Plenum Press, Vol 4. 2000.

- [23] Egerton, R. F. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer-Verlag. pp 202. 2005.
- [24] Fernández E. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders J. Mater. Chem, 11, 1891 – 1897. 2001.
- [25] International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)
- [26] Buchanan] R.C., Park T. Materials Crystal Chemistry. Marcel dekker, Inc. 1era edición. 1997.
- [27]. Lutterotti L, Matthies S. y Wenk H. -R., MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more, Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), Vol. 1-1599, 1999.
- [28] Media Cybernetics. Image-Pro Software. Image processing software for scientists and professionals in research, medicine, production and quality control.
- [29] Narváez J. L., Obtención de Conductores Iónicos con Base en el Sistema de Óxido de Circonio”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, 2006.
- [30] Blumenthal W. B., The Chemical Behaviour of Zirconium, (Translated into Russian), Inostr. Lit. Moscow.1963.
- [31] Zaitsev L. M. Zirconium Hydroxides, Russian J. Inorg. Chem., 11 [7], 900–904 1964.
- [32] Zaitsev L. M., Peculiarities in the Behaviour of Zirconyl in Solutions, Russian J. Inorg. Chem., 411 – 414. 1962.
- [33] Cabrera J.J. Síntesis de ZrO₂ nanométrico utilizando precipitación controlada. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N° 47.Marzo 2009.

- [34] Ahumada L. M., Síntesis y Caracterización de Silicatos de Calcio Utilizando Como Precursor de Sílice la Cascarilla de Arroz, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, 2005.
- [35] ASTM C 1327-99, Standard Test Method for Vickers indentation hardness of Advanced Ceramics, Annual book of ASTM Standards, Vol 14.02, 1999.
- [36] Tabor D., "Indentation: Hardness and Its Measurement: Some Cautionary Comments," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), Microindentation Techniques in Materials science an Engineering ASTM STP 889, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 129-159, 1986
- [37] Rühle M. Heuer A. H., Phase transformations in ZrO₂-containing ceramics: II, the martensitic reaction in t-ZrO₂, Adv. Ceram., 12, 14 – 32.1984.
- [38] Hannink R. H. J., Kelly P. M. Muddle B. C., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83 (3), 461 – 487.2000.
- [39] Baes C. F. Mesmer R. E. The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York, (1976).

ANEXO A

- Modos de vibración de los polimorfos de óxido de circonio, activos en infrarrojo (IR) y en Raman (R)

Cubic, space group $Fm\bar{3}m \equiv O_h^5$ (no. 225), $Z=4$, $Z_B=1$			
Atom	N_B	Site symmetry	
Zr	1	O_h	F_{1u}
O	2	T_d	$F_{1u} + F_{2g}$
Total			$2 F_{1u} + F_{2g}$
Acoustic			F_{1u}
Optical		R active	F_{2g} (1 peak expected)
		IR active	F_{1u} (1 band expected)
Tetragonal, space group $P4_2/nmc \equiv D_{4h}^{15}$ (no. 137), $Z=Z_B=2$			
Atom	N_B	Site symmetry	
Zr	2	D_{2d}	$B_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
O	4	C_{2v}	$A_{1g} + B_{1g} + 2 E_g + A_{2u} + B_{2u} + 2 E_u$
Total			$A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g + 2 A_{2u} + B_{2u} + 3 E_u$
Acoustic			$A_{2u} + E_u$
Optical		R active	$A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$ (6 peaks expected)
		IR active	$A_{2u} + 2 E_u$ (3 bands expected)
		inactive	B_{2u}
Monoclinic, space group $P2_1/c \equiv C_{2h}^5$ (no. 14), $Z=Z_B=4$			
Atom	N_B	Site symmetry	
Zr	4	C_1	$3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$
O (I)	4	C_1	$3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$
O (II)	4	C_1	$3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$
Total			$9 A_g + 9 B_g + 9 A_u + 9 B_u$
Acoustic			$A_u + 2 B_u$
Optical		R active	$9 A_g + 9 B_g$ (18 peaks expected)
		IR active	$8 A_u + 7 B_u$ (15 bands expected)

^a Z_B and N_B are the number of formulae units and number of atoms, respectively, in the smallest Bravais cell.

ANEXO B

- Archivo de difracción de polvo, PDF, de la circonia monoclinica.

Card Information

Names: Zirconium Oxide
zirconium dioxide
Baddeleyite, syn
zirkite
zirconia
Formula: Zr O₂
PDF Number: 37-1484
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU SCM

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** P21/a (no. 14)
a: 5.3129 **b:** 5.2125 **c:** 5.1471
β: 99.218
Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5405981 **Filter:** Graph
Instrument(d): diffractometer **Cut Off:** 17.7 **Standard:** Ag FP
Instrument(l): diffractometer **l type:** peak heights

Comments and Additional Information

Source: Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300 degrees for 48 hours.
Analysis: Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti.
Structure: The structure of Zr O₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2).
Temperature: The mean temperature of the data collection was 25.5 degrees.
Pattern: See ICSD 18190 (PDF 72-1669); 15983 (PDF 72-597); 26488 (PDF 74-815); See ICSD 60903 (PDF 78-50).

Literature References

General: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C. *Powder Diffraction* **1** 275 (1986)
Structure: (1) McCullough, J., Trueblood, K. *Acta Crystallogr.* **12** 507 (1959)
Structure: (2) Smith, D., Newkirk, H. *Acta Crystallogr.* **18** 983 (1965)

ANEXO C

- Archivo de difracción de polvo, PDF, de la circonia tetragonal.

Card Information

Names: Zirconium Oxide
Formula: Zr O₂
PDF Number: 88-1007
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal **Space Group:** P42/nmc (no. 137)
a: 3.5984 **c:** 5.152
Density (Dx): 6.133 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights

Comments and Additional Information

ICSD Number: 085322
Pattern: See PDF 50-1089 and PDF 79-1769.
TI Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-(Zr O₂) at low temperature

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ ()*
Structure: Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T. *Powder Diffraction* **12** 96 (1997)

ANEXO D

- Archivo de difracción de polvo, PDF, de la circonia cúbica.

Card Information

Names: Zirconium Oxide
Zirconia (Y-doped), syn
Formula: Zr O₂
PDF Number: 89-9069
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)
a: 5.135
Density (Dx): 6.043 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights

Comments and Additional Information

ICSD Number: 089429
RM REM RVP.
Temperature factor: ITF
TI Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()
Structure: Wang, D.-N., Guo, Y.-Q., Liang, K.-M., Tao, K *Sci. China, Ser. A: Math., Phys., Astron.* **42** 80 (1999)

ANEXO E

Divulgación de resultados

PÓSTER: USO DE RUTAS QUÍMICAS PARA SINTETIZAR ZrO_2 TETRAGONAL

D. A. Campo Ceballos J.E. Rodríguez-Páez.

VIII Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada. “Física de Nanoestructuras”. Septiembre 22 al 26 de 2008. Universidad Tecnológica de Pereira/Risaralda, Auditorio Jorge Roa Martínez.

PRESENTACIÓN ORAL: EL ÓXIDO DE CIRCONIO: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES. D. A. Campo Ceballos J.E. Rodríguez-Páez.

ENEIQ 2008. Nanoingeniería: pequeña herramienta, nueva visión, grandes beneficios. 3 de Octubre de 2008. Universidad del Valle.

PÓSTER: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE POLVOS CERÁMICOS DE ÓXIDO DE CIRCONIO TETRAGONAL SINTETIZADO POR EL MÉTODO DEL PRECURSOR POLIMÉRICO. D. A. Campo Ceballos, J.E. Rodríguez-Páez.

III Simposio nacional de Nanotecnología: Nanocolombia 2009. Abril 22 y 23 de 2009. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Auditorio

PRESENTACIÓN ORAL: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZrO_2 -DOPED CaO AND ZrO_2 -DOPED Y_2O_3 WITH CONTROLLED STOICHIOMETRY FROM POLIMERIC PRECURSOR METHOD D. A. Campo Ceballos J.E. Rodríguez-Páez.

I Congreso Nacional de Ingeniería Física. Mayo 18 al 22 de 2009. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

PRESENTACIÓN ORAL: OBTENCIÓN DE POLVOS NANOMÉTRICOS DE ZrO₂ TETRAGONAL POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

D. A. Campo Ceballos J.E. Rodríguez-Páez.

I Congreso Nacional de Ingeniería Física. Mayo 18 al 22 de 2009. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

PRESENTACIÓN: MICROSTRUCTURAL AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY ON PHASE STABILITY OF TETRAGONAL ZIRCONIA POWDERS PREPARED BY CHEMICAL METHODS: XRD-FTIR LINK D. A. Campo Ceballos J.E. Rodríguez-Páez. (Winner ACA2009 TRAVEL GRANT).

The 2009 Annual Meeting of the American Crystallographic Association. ACA 2009 Toronto, Ontario, Canada, July 25-30, 2009.

Además se presentaron a evaluación dos artículos en revistas nacionales

Revista DYNA. **ZrO₂ tetragonal obtenido por el método de precipitación controlada.** Campo Ceballos D.A., Rodríguez-Páez, J.E.,

Revista Colombiana de Física, RCF. **“Uso de rutas químicas para sintetizar ZrO₂ tetragonal”.** Diego A. Campo Ceballos, Jorge E. Rodríguez-Páez.

ANEXO F

RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Actualmente, el óxido de circonio es ampliamente usado como cerámica estructural dental y como electrolito en las celdas de combustible y aún se está estudiando e investigando, para mejorar tanto las propiedades eléctricas como las propiedades mecánicas y de biocompatibilidad de los materiales basados en él. Por lo tanto es importante seguir encaminando investigaciones hacia la síntesis y caracterización de polvos cerámicos nanométricos basados en óxido de circonio, de gran pureza y estequiometría.

Debido a que los polvos de óxido de circonio tetragonal se desestabilizan cuando se calcina en aire, podría utilizarse un horno con atmósfera inerte para estudiar tanto la evolución de la estructura cristalina material como el fenómeno de la eliminación de vacancias de oxígeno y poder plantear y/o formular, los posibles mecanismos de estabilización de la fase tetragonal del óxido de circonio, a temperatura ambiente.

Todo el análisis Rietveld de los difractogramas obtenidos en este trabajo se realizó con el programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction), que a pesar de los buenos resultados obtenidos, sería interesante incursionar en el conocimiento y manipulación de otras aplicaciones computacionales para refinamiento Rietveld, como el Fullprof, GSAS, X Powder, MDI Jade o RIQAS, pues sus prestaciones son excepcionales para el análisis de estructuras cristalinas a partir de la difracción de rayos X.