



Reducción superficial de circon en atmósferas de baja P_{O_2} a altas temperaturas

P. REY, A. SOUTO, J. FRANCO, F. GUTIÁN

Instituto de Cerámica de Galicia. Edificio Monte da Condesa S/N, Universidad de Santiago de Compostela.
15782 Santiago de Compostela. Spain.

Se ha estudiado el comportamiento del circón en atmósferas de baja P_{O_2} a distintas temperaturas y presiones absolutas. Los tratamientos se han realizado en un horno de grafito a presión atmosférica y en vacío (1×10^{-3} atm), a temperaturas entre 1300-1500°C, durante tiempos de hasta 5 horas. Tanto el diseño de los experimentos como la interpretación de los resultados se realizaron a partir del diagrama de volatilidad del circón, construido como parte de este trabajo. Los resultados obtenidos demuestran que en estas condiciones el circón es inestable y se reduce, perdiendo su sílice como $SiO(g)$ y dando lugar a la formación de un recubrimiento superficial poroso de circona monoclinica, de espesor variable en función de la temperatura, tiempo y presión absoluta del tratamiento, y superficie específica comprendida entre 4 y $5 m^2/g$. Por su microestructura y propiedades, este tipo de materiales pueden tener aplicaciones como soporte de catalizadores para combustión catalítica o en células de combustible.

Palabras clave: Diagramas de volatilidad, circón, recubrimientos, reducción superficial, condiciones de equilibrio.

Title: zircon surface reduction under low P_{O_2} environments at high temperatures

The chemical and thermal stability of zircon under low PO_2 environments at different temperatures and absolute pressures have been studied. The experiments performed out in a graphite furnace at atmospheric pressure and under vacuum ($1 \cdot 10^{-3}$ atm) in the temperature range 1300-1500°C up to 5 hours. Both experimental conditions and reaction mechanism were inferred from the zircon volatility diagrams, constructed as part of this work. As a result of the thermal treatments, the SiO_2 was removed from the zircon, resulting in a porous layer of monoclinic zirconia with a variable thickness as a function of temperature, time and absolute pressure. A specific surface area up to $5 m^2/g$ was obtained. This kind of materials can be used as catalyst supports in applications such as catalytic combustion and fuel cells

Keywords: Volatility diagrams, zircon, coatings, surface reduction, equilibrium conditions

1. INTRODUCCIÓN

El circón ($ZrSiO_4$) es una cerámica caracterizada por un alto punto de fusión, una buena resistencia al choque térmico, y una elevada resistencia en ambientes químicamente corrosivos. Estas propiedades explican el uso frecuente de este material como refractario en distintos procesos industriales (1), y por la tanto justifican el estudio de su estabilidad y su comportamiento (2,3).

Numerosas investigaciones evidencian la pérdida de la sílice de un elevado número de cerámicas cuando son expuestas a atmósferas reductoras a altas temperaturas (4-8). Esta pérdida de sílice puede producirse por descomposición directa en forma de $SiO(g)$ y $O_2(g)$, o por reacción con gases reductores (CO , H_2 , etc.), generando en este caso $SiO(g)$ y $CO_2(g)$, $H_2O(g)$, etc. La reacción concreta que se produce depende de la composición de la cerámica y de las condiciones específicas del tratamiento (temperatura, presión absoluta y composición de la atmósfera), y puede ser determinada, junto con sus condiciones de equilibrio, a partir de los correspondientes diagramas de volatilidad. Los diagramas de volatilidad son representaciones gráficas que proporcionan información sobre las presiones parciales de las especies gaseosas en equilibrio con las distintas fases condensadas de un sistema a cada temperatura (9,10).

En este trabajo se investiga la estabilidad de probetas

de circón en atmósferas reductoras de baja presión parcial de $O_2(g)$ (P_{O_2}) a altas temperaturas. En estas condiciones se produce la volatilización selectiva del SiO_2 presente en el circón, formándose recubrimientos porosos de ZrO_2 en las superficies expuestas a la atmósfera reductora. Los espesores de estos recubrimientos alcanzan valores superiores a las $200 \mu m$. El estudio del proceso, la optimización de las distintas variables implicadas, y la interpretación de los resultados se realizan a partir del diagrama de volatilidad del circón, elaborado como parte de este trabajo.

El resultado final de este estudio es un procedimiento de obtención de recubrimientos superficiales de circona sobre cerámicas de circón alternativo a los actualmente en uso, como la deposición química de vapor (CVD) (11), pulverización por plasma (12), o técnicas por vía húmeda por impregnación con barbotinas o procesos Sol-Gel^[13]. Este nuevo método es extensible a cualquier cerámica constituida por circona y otros óxidos de menor estabilidad que ésta en condiciones reductoras a altas temperaturas. Los recubrimientos desarrollados por este método están constituidos por partículas de circona monoclinica de pequeño tamaño unidas entre sí, tienen altas superficies específicas, y se encuentran firmemente adheridos al material original.

2. EXPERIMENTAL

La materia prima empleada en este trabajo fue circón M-5 (Micromed, S. A. Spain. Tamaño medio de partícula: $1.8\mu\text{m}$ (Sedigraph Micromeritics 5100). Análisis químico (wt%), determinado en un Varian Liberty 200 ICP-OES spectrometer, SiO_2 : 33.5, ZrO_2 : 61.5, HfO_2 : 2, Al_2O_3 : <1, TiO_2 : <0.3, Fe_2O_3 : <0.15). Las probetas de circón se obtuvieron por prensado uniaxial del polvo de circón en forma de cilindros de 10mm de diámetro y 20 mm de longitud y posterior calcinación a 1600°C durante 4 horas. La superficie específica de estas probetas, determinada por el método BET de adsorción de N_2 (Micromeritics ASAP 2000) es $<0.01\text{m}^2/\text{g}$. La superficie específica de los recubrimientos de circona obtenidos fue calculada a partir de la superficie específica total medida después del tratamiento en atmósfera reductora (determinada por BET al igual que la superficie inicial) y el volumen del recubrimiento, el cual es estimado a partir de medidas realizadas por SEM de su espesor.

Se ha estudiado el comportamiento del circón y los recubrimientos resultantes de calcinaciones en vacío (presión absoluta $\sim 10^{-3}$ atm) y a presión atmosférica (Ar). Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Pyrox HI-16L/17, equipado con paredes y resistencias de grafito y termopares de W5%Re-W26%Re. El horno dispone igualmente de un sistema de control de gases, que incluye una bomba de vacío y un registrador de presión interna tipo Pirani. Las probetas de circón se introdujeron en el horno, apoyadas sobre bandejas de grafito. Después de cargadas las probetas y cerrado el horno se conectó la bomba de vacío hasta alcanzar una presión interna de 1×10^{-3} atm, instante en que se llenó el horno con Argón (Air Liquide Ar 1; $P_{\text{O}_2} < 2 \times 10^{-6}$ atm). A continuación se conectó nuevamente la bomba de vacío. En los tratamientos en vacío, el calentamiento se inició una vez que la presión interna hubo alcanzado nuevamente un valor de 1×10^{-3} atm. La bomba de vacío se mantuvo en funcionamiento continuo durante todo el ciclo térmico. En este caso, la P_{O_2} residual en el interior del horno después de esta secuencia de purgado puede estimarse en aproximadamente 10^{-7} atm. En los tratamientos a presión atmosférica, después de este segundo ciclo de vacío se llenó el horno con Argón, iniciándose a continuación el calentamiento. En estas condiciones la P_{O_2} al comienzo de la calcinación es de aproximadamente 10^{-6} atm. En ambos casos, el O_2 residual reacciona con los componentes de grafito del horno a medida que sube la temperatura en el interior de éste, generándose una atmósfera prácticamente libre de O_2 a altas temperaturas. La velocidad de subida y bajada de temperatura fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y las temperaturas de tratamiento oscilaron entre 1300°C y 1500°C , durante tiempos generalmente comprendidos entre 1 y 5 horas.

Los resultados de los distintos tratamientos térmicos se evaluaron midiendo la diferencia entre el peso de las muestras antes y después de los mismos. La balanza utilizada es analítica (METTLER AE 200, con un peso máximo de 205 g y un error de 1 mg). La evolución de las fases cristalinas se siguió por Difracción de Rayos X (DRX, modelo Siemens D5000, operando con la radiación Ka del Cu a 25 kV y 35 mA, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$). Las microestructuras de la superficie de fractura y exterior se estudiaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Modelo Jeol JSM-6400). Para poder observarlas al microscopio se metalizan con un blanco de Au/Pd (60/40) (Emitech K550 Sputter Coater y las condiciones de deposición fueron 35 mA, 2 min de deposición y $1 \cdot 10^{-1}$ mbar). Los análisis químicos elementales de

las distintas zonas se determinaron por Análisis de Dispersión de Energías (EDX).

Para la construcción del diagrama de volatilidad del circón se utilizan las reacciones que aparecen en la tabla 1. Estas tienen en cuenta que de los dos óxidos que forman parte del circón, el SiO_2 es el menos estable y es, por lo tanto, el que se va a volatilizar. Así, la reacción (1), representada por una línea vertical, divide el diagrama en dos zonas de estabilidad, la de circona, a la izquierda y la del circón, a la derecha. La línea de puntos se conoce como línea isomolar y tiene en cuenta el balance de masas para la reacción de volatilización del circón. Las escalas de CO laterales tienen en cuenta el criterio de balance de masas para la reacción del circón con este gas. La forma de representar gráficamente el diagrama de volatilidad así como la interpretación del mismo es similar a la descrita en la bibliografía por Lou et al. [9,10] para óxidos simples. En la Figura 1 se muestran los diagramas de volatilidad del circón para tratamientos a presión atmosférica (Figura 1-A) y en vacío (Figura 1-B).

TABLA I. REACCIONES QUÍMICAS NECESARIAS PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE VOLATILIDAD DEL CIRCÓN

Nº	Reacción
(1)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{Si} + \text{O}_2(\text{g})$
(2)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{Si}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(3)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
(4)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2(\text{g})$
(5)	$\text{ZrSiO}_4 + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
(6)	$\text{Si} \rightarrow \text{Si}(\text{g})$
(7)	$\text{Si} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestran las pérdidas de peso de probetas después de tratamientos de 1, 2, y 5 horas a 1500°C , en vacío y a presión atmosférica. Como puede verse, las pérdidas de peso asociadas a tratamientos a presión atmosférica son más bajas que sus equivalentes en vacío. En las calcinaciones a presión atmosférica la velocidad de pérdida de peso es máxima en las dos primeras horas de tratamiento, mientras que en los tratamientos en vacío dicha velocidad se mantiene prácticamente constante durante toda la calcinación. Por otro lado, tratamientos realizados durante tiempos constantes a distintas temperaturas demuestran que la descomposición de las probetas comienza a ser importante aproximadamente a 1300°C , y que la intensidad del ataque aumenta con la temperatura (Figura 3).

En la Figura 4 se muestran las microestructuras de las superficies de fractura de probetas tratadas durante 5 horas a las temperaturas de 1300°C , 1400°C y 1500°C , en vacío. Como puede verse, la superficie de las probetas resulta fuertemente degradada, siendo mayor la profundidad del ataque cuanto más alta sea la temperatura de calcinación. La observación de los recubrimientos formados después de tratamientos de 1 y 2 horas a 1500°C en vacío (Figura 5) muestra que el espesor aumenta de forma prácticamente lineal con el tiempo. Las diferencias entre los resultados de tratamientos a vacío y a presión atmosférica aparecen claramente reflejadas en la Figura 6, en la que se muestra la microestructura del recubrimiento formado después de un ataque de 5 horas a 1500°C en Ar. Tal

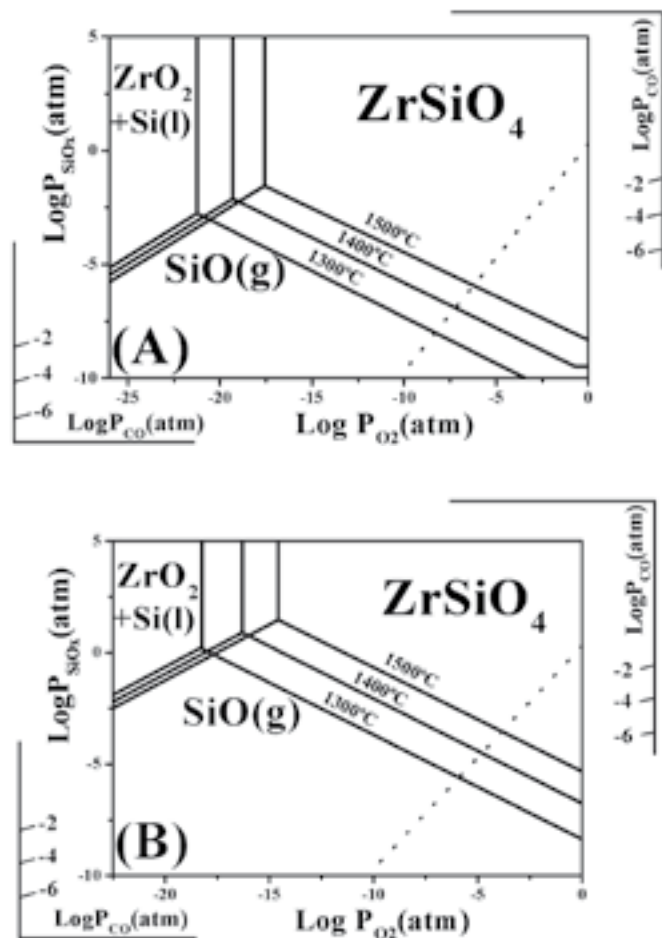


Fig. 1- Diagrama de volatilidad del circon a 1300°C, 1400°C y 1500°C para una presión absoluta de 1 atm (A) y 1x10⁻³ atm (B).

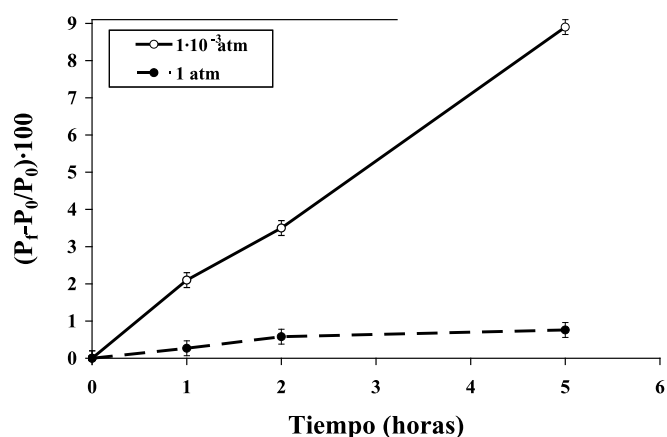


Fig. 2- Porcentajes de pérdida de peso después de tratamientos de 1, 2 y 5 horas a 1500°C en vacío y a presión atmosférica.

y como puede apreciarse, este recubrimiento es mucho más estrecho que su equivalente en vacío (Figura 4).

La observación por SEM de las superficies externas de las probetas muestra en todos los casos una microestructura constituida por partículas con un tamaño aproximado de 1µm parcialmente unidas entre sí. El microanálisis de estas partículas por EDX demuestra que están constituidas por circon (ZrO₂), no detectándose en ningún caso la presencia

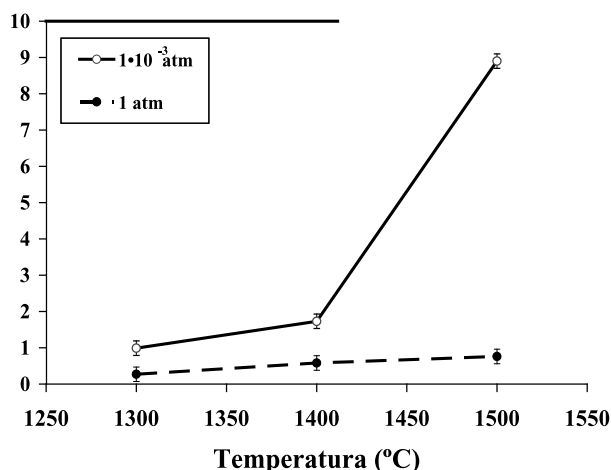
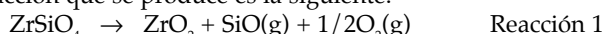


Fig. 3- Porcentajes de pérdida de peso después de tratamientos de 5 horas a 1300°C, 1400°C y 1500°C en vacío y a presión atmosférica.

de restos de SiO₂ (Figura 7). El estudio de estas superficies por DRX indica que esta circon ha cristalizado en su forma monoclinica (Figura 8). La superficie específica promedio calculada de estas capas superficiales de circon alcanza valores generalmente comprendidos entre 4 y 5m²/g.

Los resultados experimentales expuestos anteriormente son la consecuencia de un mecanismo de reacción basado en la inestabilidad del circon a altas temperaturas en atmósferas reductoras.

De acuerdo con la figura 1, el tratamiento de circon a temperaturas elevadas en ambientes de baja P_O provoca su descomposición, perdiendo su sílice en forma de SiO(g). En los experimentos realizados en este trabajo, de los distintos mecanismos de reacción posibles para esta degradación, la reacción que se produce es la siguiente:



Las presiones parciales de equilibrio para esta reacción se leen en el diagrama de volatilidad en los puntos de corte entre la línea isomolar y las líneas de máximas presiones de equilibrio a cada temperatura. De acuerdo con esto, en los tratamientos de circon bajo una presión absoluta de 1x10⁻³ atm, las presiones parciales de SiO(g) (P_{SiO}) de equilibrio para la reacción 1 a las temperaturas de 1300°C, 1400°C, y 1500°C son, respectivamente, 2.5x10⁻⁶ atm, 3.2x10⁻⁵ atm y 3.2x10⁻⁴ atm. A la vista de estos resultados, la degradación del circon es más intensa cuanto más alta sea la temperatura del ataque, lo que se traduce en unas mayores pérdidas de peso y en un mayor volumen de material degradado.

Según la Figura 1, las líneas de máximas presiones parciales de equilibrio aparecen más altas en el diagrama de volatilidad cuanto menor sea la presión absoluta a la que se realiza el tratamiento. De acuerdo con esto, las presiones parciales de SiO(g) en descomposiciones a presión atmosférica son más bajas que las registradas en tratamientos equivalentes en vacío, lo que justifica que las pérdidas de peso asociadas a éstos últimos son muy superiores. A modo de ejemplo, en Argón a 1 atm de presión absoluta y 1500°C, la P_{SiO} de equilibrio para la descomposición del circon es 1.3x10⁻⁶ atm, aproximadamente dos órdenes de magnitud más baja que la equivalente en un vacío de 10⁻³ atm.

Las diferencias en la evolución de las pérdidas de peso con el tiempo para tratamientos efectuados a 1 atm y 1x10⁻³ atm de presión absoluta (Figura 2), son una consecuencia directa

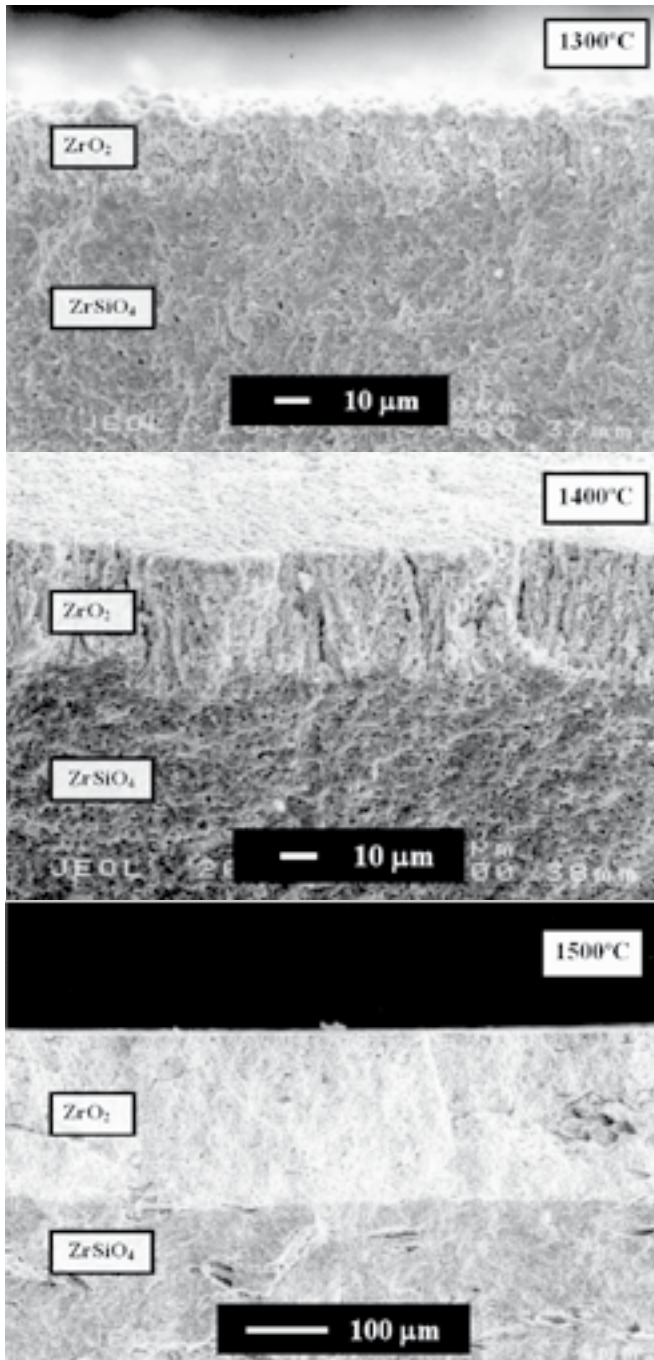


Fig. 4- Microestructura de superficies de fractura de probetas de circonita tratadas durante 5 horas a 1300°C, 1400°C y 1500°C en vacío.

de las condiciones de los tratamientos. En Argón a presión atmosférica, la reacción 1 genera una atmósfera local sobre la probeta en la que las presiones parciales de $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ se ajustan a sus valores de equilibrio para cada temperatura. En este caso, el arrastre y eliminación de los productos de reacción se produce por difusión hacia la cámara del horno, lo que resulta un proceso relativamente lento. Por consiguiente, las altas presiones locales de $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ provocan que la reacción 1 sea muy lenta. Este efecto se hace especialmente importante a medida que transcurre el tiempo, pues el ensanchamiento de la capa superficial de circonita dificulta aún más la circulación de gases, y la reacción prácticamente se detiene.

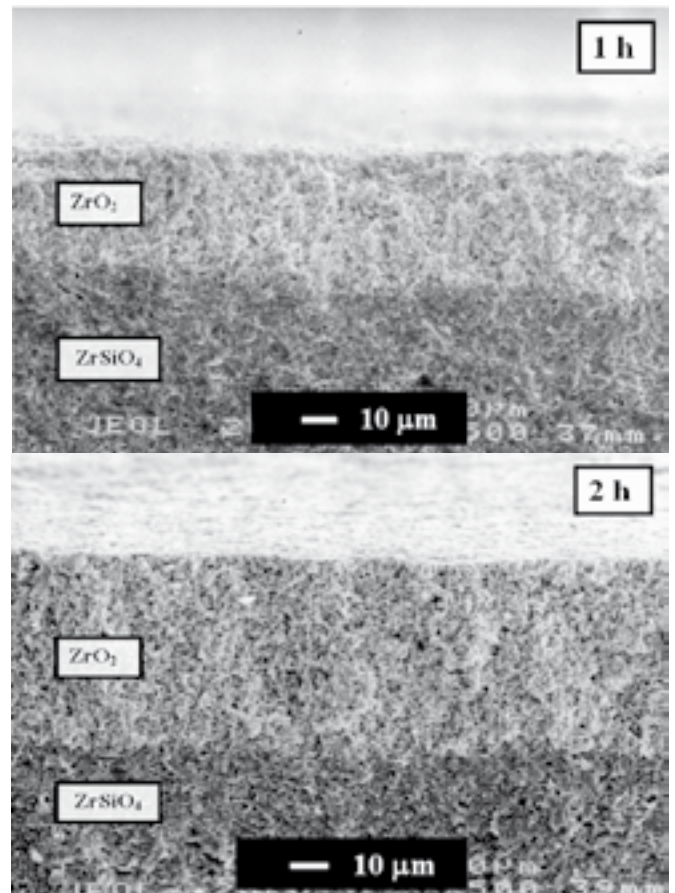


Fig. 5- Microestructura de superficies de fractura de probetas de circonita tratadas durante 1 y 2 horas a 1500°C en vacío.

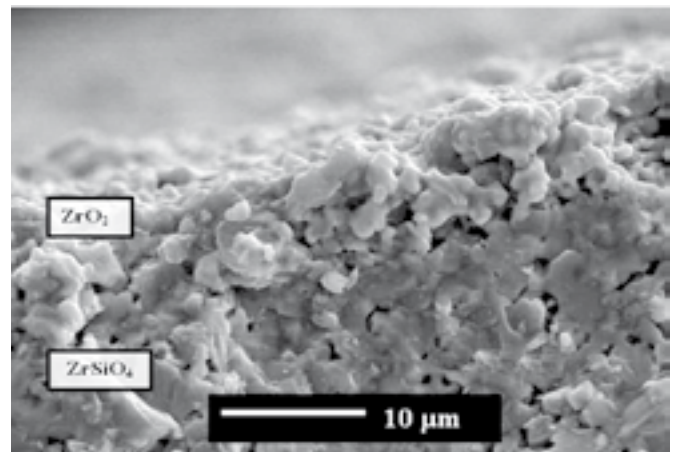


Fig. 6- Microestructura de la superficie de fractura de una probeta de circonita tratada durante 5 horas a 1500°C en Argón a presión atmosférica.

A diferencia de lo anteriormente descrito, la formación de atmósferas locales de equilibrio sobre la probeta en los tratamientos en vacío es imposible debido a la succión de la bomba de vacío, y las pérdidas de peso se mantienen prácticamente constantes durante el tiempo que dure el ataque. En este caso, el crecimiento de la capa superficial porosa de circonita por encima del frente de reducción del circonita no tiene repercusiones apreciables sobre la cinética de dicha reacción.

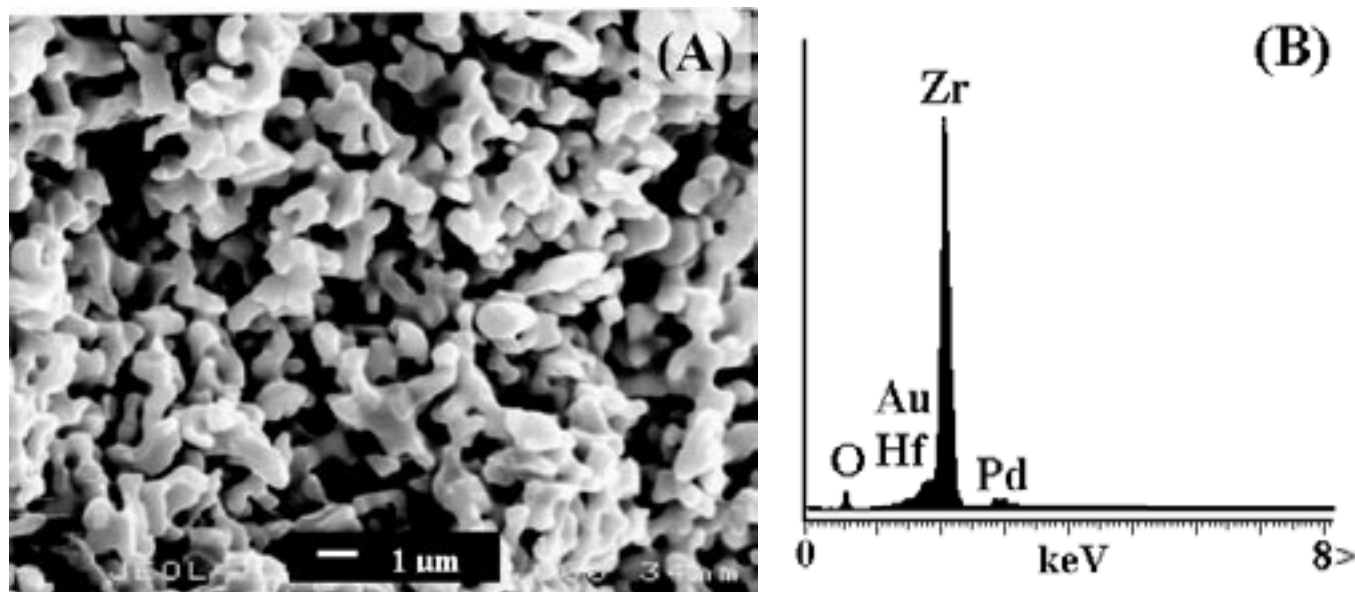


Fig. 7- Microestructura de la superficie externa de una probeta de circon tratada durante 5 horas a 1500°C en vacío (A) y microanálisis EDX (B).

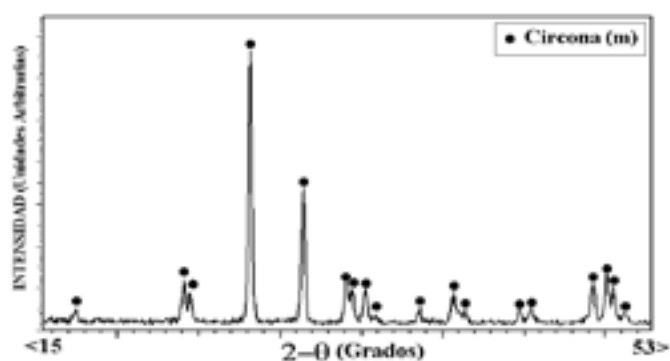


Fig. 8- Análisis por DRX del recubrimiento de circona.

Tal y como sucede con el circon, el recubrimiento de circona está expuesto directamente a la atmósfera reductora del horno y debe reaccionar igualmente con ella. El estudio de esta reacción en el diagrama de volatilidad del sistema Zr-ZrO₂ demuestra que la descomposición de la circona en forma de ZrO(g) y O₂(g) se produce a unas presiones parciales de equilibrio muy bajas, por lo que esta reacción es despreciable a efectos prácticos. A modo de ejemplo, a 1500°C y bajo una presión absoluta de 1×10^{-3} atm, las presiones parciales de los productos de la descomposición de la circona son $P_{ZrO} = 1.2 \times 10^{-11}$ atm y $P_{O_2} = 6.3 \times 10^{-10}$ atm. En tratamientos bajo una presión absoluta de 1 atm estas presiones parciales de equilibrio son aún menores.

4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método de obtención de recubrimientos de circona sobre cerámicas de circon mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas en atmósferas controladas de baja P_{O₂}. El procedimiento se basa en las diferencias de estabilidad existentes entre el circon y la circona en estas condiciones. Como resultado de estos tratamientos se produce la degradación superficial del circon, que pierde

su sílice como SiO(g) y O₂(g). La circona generada en esta reacción permanece inalterada y forma un recubrimiento superficial de aspecto muy poroso, constituido por partículas de pequeño tamaño unidas entre sí. Estos recubrimientos de circona son muy estables, se encuentran firmemente adheridos a la cerámica de partida, y poseen superficies específicas de hasta 5m²/g.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Lewis. "Applications for Traditional Ceramics", pp.893-909 en Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses. Ed. Samuel J. Schneider. ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- 2.- J. M. Ayala, J. P. Sancho, M. P. García, M. A. Llavona y L. F. Verdeja. "Caracterización de los óxidos de circonio obtenidos por disociación básica del silicato de circonio". Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 30 [1] 11-16 (1991)
- 3.- R. A. Gardner and R. C. Buchanan. "High Temperature Loss of Silica from Zircon and Refractory Silicates". J. Electrochem. Soc. 122 [2] 205-210 (1975).
- 4.- R. Stevens. An Introduction to Zirconia, pp. 40-41 (2nd Ed.), Magnesium Elektron Ltd., Twickenham, UK, 2000.
- 5.- N. S. Jacobson. "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments". J. Am. Ceram. Soc. 76 [1] 3-28 (1993).
- 6.- A. Souto, F. Guitián. "Novel Method for Obtaining Corundum Layers of High Surface Area on Ceramic Supports for High-Temperature Catalysis". J. Am. Ceram. Soc. 85 [7] 1823-26 (2002).
- 7.- J. Zaykoski, I. Talmy, M. Norr. "Desilicization of mullite felt". J. Am. Ceram. Soc. 74 [10] 2419-2427 (1991).
- 8.- P. Rey, A. Souto, F. Guitián. "Development of porous Corundum Layers on Cordierite Ceramics". J. Eur. Ceram. Soc. 23 2983-2986 (2003).
- 9.- V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer. "Review-Graphical Displays of the thermodynamics of high temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides". J. Am. Ceram. Soc. 68 [2] 49-58 (1985).
- 10.- A. H. Heuer, V. L. K. Lou. "Volatility diagrams for silica, silicon nitride and silicon carbide and their application to high temperature decomposition and oxidation". J. Am. Ceram. Soc. 73 [10] 2789-2802 (1990).
- 11.- D. P. Stinton, T. M. Besmann, R. A. Lowden, B. W. Sheldon. "Vapor Deposition"; pp. 215-22 en Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses. Ed. Samuel J. Schneider. ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- 12.- C. H. Ding. "Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying". Surface and Coatings Technology, 150 [1] 31-36 (2002).
- 13.- G. Geiger. "Ceramic Coatings". Am. Ceram. Soc. Bull. 71 [10] 1470-1481 (1992).

Recibido: 14.02.05

Aceptado: 17.06.05