BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
ARTICULO

Cristalización de vidrios ricos en sílice preparados mediante sol-gel en el sistema alúmina-circona-sílice

M. POPA[1, 2], J. Mª CALDERÓN-MORENO[1]
[1]Universidad Politecnica de Catalunya (UPC), ETSEIB, Dpto. Materiales, Barcelona 08028, Spain
[2]Institute of Physical Chemistry, 77208 Bucharest, Romania

La cristalización de $ZrSiO_4$ y su evolución con la temperatura se ha estudiado en la región rica en sílice, a partir de polvos amorfos y químicamente homogéneos de alumina-sílice-circona, preparados mediante método sol-gel usando mezclas de alcóxidos. Se obtuvo un vidrio con idéntica composición mediante enfriamiento rápido por inmersión en agua del material fundido. La evolución y la microestructura de los vidrios obtenidos se estudió mediante difracción de rayos X, infrarrojos, microscopía electrónica de barrido y análisis químico, en el rango de temperaturas hasta 1650ºC. Los materiales están formados principalmente por fase amorfa hasta 1200ºC, temperatura a la cual se observa la cristalización parcial de cristobalita. El análisis por espectroscopía de infrarrojos muestra bandas de circón en muestras tratadas térmicamente por encima de 1200ºC. Las observaciones mediante microscopía electrónica confirman la cristalización de partículas de circón y circona a 1550ºC. A 1650ºC la cristobalita ha fundido y la única fase cristalina estable detectada mediante XRD tras 40 h a esta temperatura es circón.

Palabras clave: cristalización de circón, polvos amorfos de alumina-circona-sílice, vidrios a partir de gel.

Crystallization of silica-rich glasses prepared by sol-gel in the system alumina-silica-zirconia

The crystallization of $ZrSiO_4$ and its evolution with temperature from chemically homogeneous alumina-silica-zirconia powders prepared by sol-gel method from alcoxide mixtures was studied in the silica-rich region. A glass with the same composition was obtained by quenching in water from the melt. The gel-glasses evolution and microstructure were studied by means of XRD, IR and SEM/EDX, in the range of temperatures up to 1650ºC. The materials consisted mainly of amorphous phase up to 1200ºC, at which partial crystallization of cristobalite was observed. IR spectroscopy analysis showed zircon bands after thermal treatment at 1200ºC. The crystallization of zircon and zirconia particles at 1550ºC was confirmed by SEM/EDX analysis. At 1650ºC the only stable crystalline phase observed after 40 h of thermal treatment was zircon.

Keywords: alumina-zirconia-silica; gel glassses; zircon; crystallization; amorphous powders.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 (AZS) han sido sintetizados e investigados extensamente debido a sus propiedades físico-químicas: i. e. estabilidad térmica y química, resistencia mecánica. Han encontrado aplicaciones como materiales de corte, vidrios resistentes a metales alcalinos y catalizadores heterogéneos (1). La investigación de materiales compuestos en los sistemas mencionados tiene una larga tradición. El circón ($ZrSiO_4$) es un importante cerámico refractario, conocido por su alta estabilidad química así como por su bajo coeficiente de expansión térmica y conductividad térmica (1-3). La cristalización de particulas de circón a partir de polvo amorfo no se conoce con detalle, i. e. hay discrepancias en la literatura sobre el mecanismo de formación de circón y los factores que afectan a su cristalización. Dependiendo de las condiciones de síntesis, se ha reportado un amplio rango de temperaturas para la formación de circón a partir de polvo amorfo (2).

Los procesos sol-gel para la formación de vidrios han ganado una gran importancia tecnológica. La estructura de los sistemas derivados de procesado sol-gel son de interés considerable por los problemas generales relacionados con la estructura de materiales amorfos y las diferencias entre los vidrios obtenidos mediante sol-gel y los obtenidos mediante enfriamiento rápido de material fundido (4). Gracias a las ventajas del uso de sol-gel para obtener materiales homogéneos a nivel molecular, hay un renovado interés en materiales del sistema ternario de óxidos AZS.

En nuestro estudio previo (5), la investigación sobre la síntesis mediante métodos químicos sol-gel y la cristalización de vidrios, tanto a partir de material fundido como derivado de geles en el sistema de óxidos ternarios AZS, determinó el método de síntesis química y la evolución microestructural de geles ternarios con la temperatura. La preparación y caracterización de los materiales se llevó a cabo para demostrar la aplicabilidad de técnicas sol-gel en la obtención de polvos amorfos homogéneos a bajas temperaturas. Precipitados homogéneos se prepararon a partir de geles.

El objetivo de la presente comunicación es el análisis de la cristalización de circón a partir del polvo amorfo, basado en difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de infrarrojos en materiales AZS obtenidos mediante un método sol-gel.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de Materiales

El procesado se llevó a cabo mediante métodos sol-gel. Los precursores fueron tetraetóxido de silicio $Si(OC_2H_{\neq 5})_4$ TEOS (98% Aldrich) como fuente de SiO_2, Al trisec-butoxido $Al(OC_4H_9)_3$ (97% Aldrich) como fuente de Al_2O_3 y Zr(IV) propóxido $Zr(OC_3H_7)_4$ (70% Aldrich) como fuente de ZrO_2; se usó etanol absoluto (EtOH) C_2H_5OH como

solvente para preparar los soles y HCl 35% como catalizador. La síntesis detallada de la mezcla del gel ternario y la síntesis de los vidrios derivados del gel en el sistema AZS se presentaron previamente (5). Principalmente, el método de preparación se basó en la polimerización del alkoxisilano con otros alkóxidos para producir el gel amorfo multicomponente con red polimérica. La hidrólisis parcial del alkoxisilano introduce los grupos activos, los cuales en reacción con los otros reactantes determinan la formación de una solución polimérica (sol); la solución polimeriza con el tiempo y forma un gel rígido. Este gel es el precursor que genera, sometido a tratamiento térmico, los polvos reactivos de gel y, bajo sucesivos tratamientos térmicos, los vidrios. Estudiamos la formación de vidrios en la región rica en sílice, SiO_2, del sistema ternario de óxidos Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2. Se sintetizaron geles con composición 5-5-90 mol % mediante método sol-gel en medio ácido y fueron tratados a temperaturas hasta 1650ºC.

2.2 Tratamientos Térmicos

La mezcla de alkóxidos en solución gelifica a temperatura ambiente después de 7 días y el gel resultante es blanco translúcido. El gel fue subsecuentemente secado a 60ºC. Este gel es llamado el material 'precursor'. Para analizar la cristalización en el sistema AZS, el precursor fué sometido a tratamiento térmicos en hoja de platino. Se usaron tratamientos de 1 hora a temperaturas entre 200º y 800ºC, de 10 horas para tratamientos a temperaturas entre 1000º y 1550ºC y las muestras tratadas a 1650ºC se mantuvieron a esta temperatura 40 horas para asegurar la homogenización del material.

2. 3 Caracterización

La formación de circón (ZS) a partir del polvo amorfo se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), y espectroscopía de infrarrojos (IR). La morfología de los polvos se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de electrones electrodispersados (EDX) para determinar el contenido de Al, Si y Zr. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro D5000 Siemens θ-2θ usando radiación Cu K_α en el rango $2<\theta<65$. Los difractogramas se usaron para determinar la composición de fases, comparada con ficheros JCPDS. El espectro de IR se obtuvo con una resolución de 2 cm^{-1}, en el rango de frecuencias desde 4000 a 400 cm^{-1}, usando un espectrofotómetro IR (modelo Carl Zeiss Jena-Specord 75). Los espectros de infrarrojos se obtuvieron de discos finos (~20 mg/cm^2) de KBr conteniendo aproximadamente 1% en peso de muestra. Las plaquetas se prepararon compactando la mezcla homogénea obtenida mediante mezcla de ~1 mg de material en 100 mg de KBr. La morfología del polvo se determinó en un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 942 equipado con un sistema Link Energy Dispersive X-ray.

Fig. 1. Micrografía MEB del gel amorfo obtenido en el sistema ternario de óxidos.

TABLA 1. FASES DETECTADAS MEDIANTE DRX TRAS CADA TRATAMIENTO TÉRMICO.

Temperatura (ºC)	Fases detectadas mediante DRX
1000	amorfo
1200	amorfo + trazas de cristobalita y t-circona
1400	cristobalita + t-circona
1550	cristobalita + circón + t-circona
1650	circón + t-circona

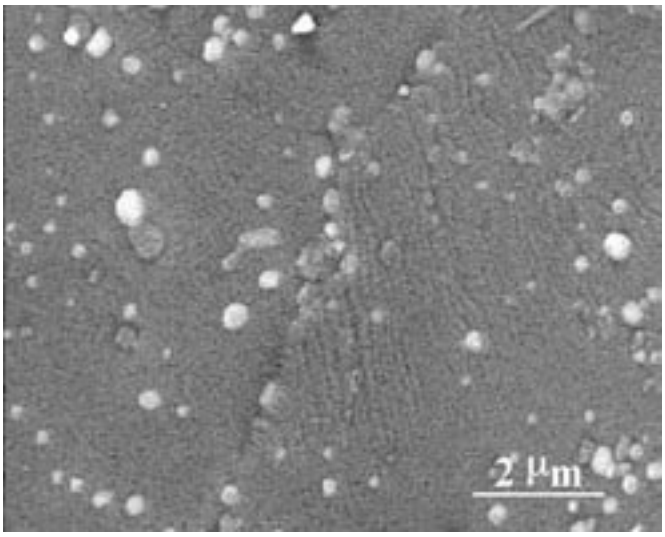

Fig. 2. Micrografía MEB mostrando el polvo AZS preparado a partir de mezclas de alcóxidos tratados a 1550ºC. Se observa la cristalización de circón (particulas irregulares de color gris) y circona (particulas redondas blancas) en la matriz de sílice más oscura.

3. RESULTADOS

El gel obtenido en el sistema ternario usando el método sol-gel está formado por partículas amorfas, como se observa en la Fig. 1. Las fases detectadas mediante DRX a cada temperatura de tratamiento térmico se presentan en la Tabla 1.

Los tratamientos térmicos de los geles dieron polvos blancos en todos los casos. Las observaciones microestructurales mediante MEB revelaron la formación de partículas redondeadas en una matriz rica en sílice. La Fig. 2 muestra una micrografia tomada en la muestra tratada térmicamente a 1550ºC. Las partículas claras corresponden a ZrO_2 (más blancas y redondeadas) y $ZrSiO_4$ (más irregulares y en tonos grises) cristalizados a partir del vidrio rico en sílice (matriz más oscura), como determinó el análisis mediante EDX. El espectro típico de EDX tomado en la matriz más oscura y en las partículas de circón se muestra en la Fig. 3. El análisis composicional indicó la ausencia de Al y una mayor concentration de Zr que en la matriz rica en sílice.

De acuerdo a los resultados de IR y DRX, las fases cristalizadas en la matriz rica en sílice son $ZrSiO_4$ y t-ZrO_2 hasta 1400º. Se observan bandas IR de circón desde 1200ºC, pero la cristalización importante de circón ocurre a 1550ºC. Las muestras tratadas a 1650ºC muestran la crstalización solamente de circona y circón, sin que se observe ninguna banda característica de mullita (11).

4. DISCUSIÓN

En los diagramas de equilibrio de fases para el sistema binario de óxidos SiO_2-Al_2O_3 de Aksay and Pask (12) y Klug et al (13), existe dominio de fase líquida solamente por encima de 1587ºC, mientras que para el sistema binario SiO_2-ZrO_2, la temperatura más baja de presencia de líquido es 1687ºC (14). Observamos la aparición de líquido en las muestras tratadas a 1550ºC. Sin embargo, el patrón DRX indica que ocurre muy poca formación de líquido a esta temperatura, puesto que la fase cristobalita muestra buena cristalinidad tras el enfriamiento. Por otro lado, la muestra tratada a 1650ºC apareció fundida casi por completo, como confirmó la amorfización completa de cristobalita observada tras el tratamiento térmico (Fig. 4). La formación de circona a temperaturas inferiores a la de disociación del circón corresponde a un proceso de no equilibrio habitual en materiales preparados mediante sol-gel. Se realizaron experiencias adicionales en mezclas de polvos con idéntica composición sometidas a tratamiento térmico a 1650ºC durante 40 h y enfriadas rápidamente mediante inmersión en agua. Se detectó mediante XRD la presencia de circón como única fase cristalina.

Los resultados demuestran que la temperatura de formación de líquido en la composición ternaria está muy por debajo de la temperatura ~1687ºC del sistema binario ZrO_2-SiO_2. Estos resultados son importantes para la formación y sinterizado de cerámicos conteniendo circón y ayudan a determinar el equilibrio de fases en el sistema ternario de óxidos. Por ejemplo, Budnikov & Litvakovskii han propuesto un eutéctico binario a 1545ºC para el subsistema mullita-sílice en el sistema Al_2O_3-SiO_2, mientras Greca et al la elevan a 1587ºC (16). El sistema ZrO_2-SiO_2 muestra un eutéctico binario circón-sílice por encima de la temperatura de disociación del circón (1676ºC). La presencia de alúmina como una impureza común en arenas de circón causa la disminución significativa de la temperatura de aparición de fase líquida rica en sílice. La presencia de líquido está de acuerdo con la presencia de un eutéctico ternario a 1539ºC cerca de la composición estudiada (15) calculado a partir de datos termodinámicos. Qereshi and Brett (17), Pena y De Aza (18) han señalado la significativa disminución de la temperatura de líquido en sistemas conteniendo sílice. La Fig. 5 muestra el efecto de la presencia de alúmina en las temperaturas de transformación de fase en el material. A 1650ºC el circón coexiste como fase estable con el líquido rico en sílice, confirmando que se produce la cristalización primaria de circón a esta temperatura.

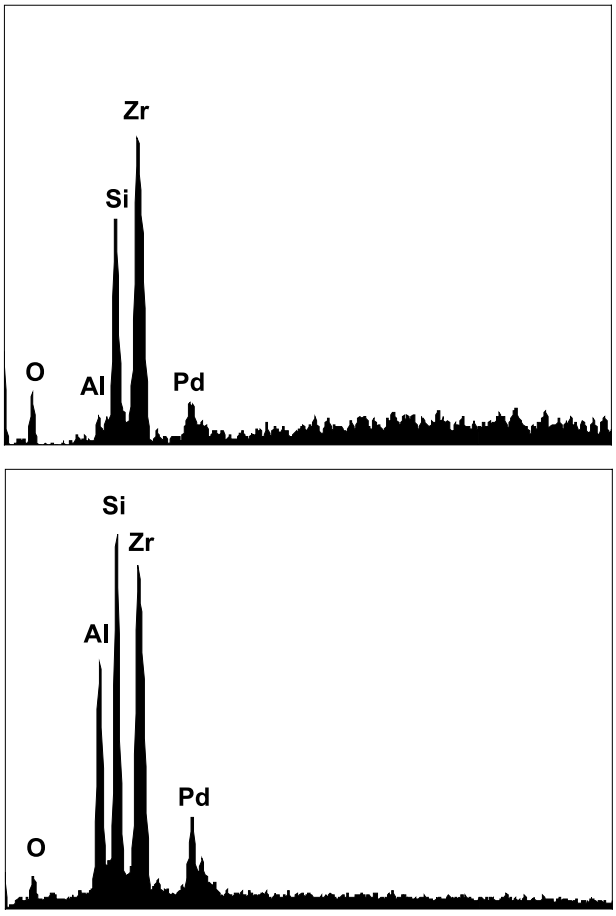

Fig. 3. Espectro de EDX obtenido en las partículas blancas de la Fig. 3 (arriba) y en la matriz más oscura (abajo).

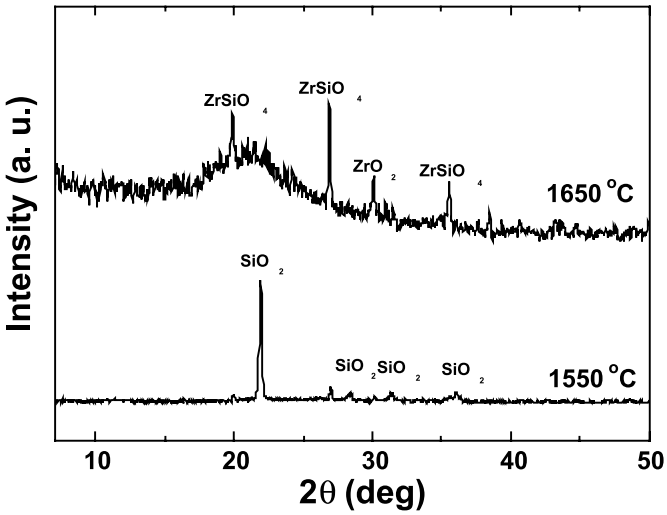

Fig. 4. Patrones de difracción de rayos X de las muestras tras el tratamiento térmico a 1550 y 1650ºC, mostrando la presencia de circón a ambas temperaturas y la desaparición de cristobalita a la temperatura más alta.

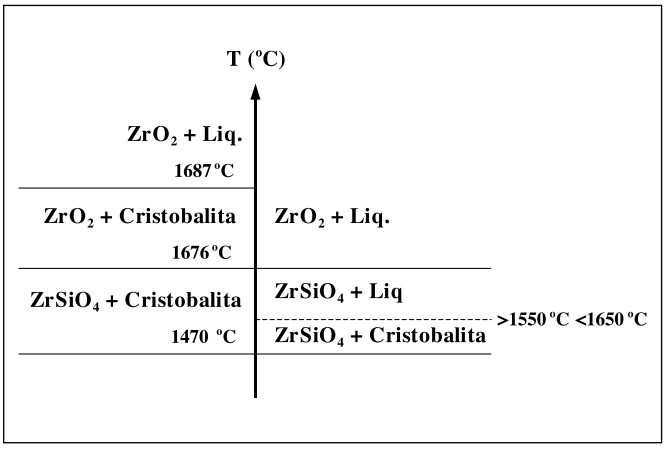

Fig. 5. Efecto de la presencia de alúmina sobre las temperaturas de transformación de fase en la composición estudiada. La temperatura de disociación del circón es superior a la nueva temperatura de líquido y el circón coexiste como fase estable con el líquido rico en sílice por debajo de 1650ºC.

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido polvos de alta pureza y químicamente homogéneos en el sistema de óxidos alumina-circona-sílice (AZS) mediante técnicas sol-gel. Los geles son amorfos hasta temperaturas de 1200ºC. En el vidrio rico en sílice se ha observado la cristalización de partículas de circón y circona tetragonal entre 1400 and 1650ºC. La cristalización de circona como fase de no equilibrio a bajas temperaturas observada es habitual en vidrios sol-gel. Geles mantenidos 40 h. a 1650ºC y enfriados rápidamente forman solamente circón. Se ha confirmado la cristalización primaria de partículas de circón en el caso de mezcla de polvos solidificadas por enfriamiento rápido tras tratamiento térmico prolongado a 1650ºC. La cristalización primaria de circón durante el enfriamiento desde líquido confirma el efecto de la alúmina en reducir la temperatura de formación de líquido. Como consecuencia de esta disminución observamos líquido a temperaturas inferiores a la de disociación del circón y el circón coexiste como fase estable con el líquido rico en sílice por debajo de 1650ºC. Las relaciones de estabilidad de fase en la región rica en sílice del diagrama ternario requieren estudios adicionales que estan en fase de realización.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Tartaj, J. Sanz, C. J. Serna, M. Ocana, "Zircon formation from amorphous spherical $ZrSiO_4$ particles obtained by hydrolysis of aerosols". J. Mater. Sci., 1994, **29**, 6533- 6538.
2. P. Tartaj, C. J. Serna, J. S. Moya, J. Requena, M. Ocana, S. de Aza, F. Guitian, "The formation of zircon from amorphous ZrO2-SiO_2 powders". J.Mater. Sci., 1996, **31**, 6089-6094.
3. C. Pecharroman, M. Ocana, P. Tartaj, C. J. Serna, "Infrared optical properties of zircon". Mat. Res Bull., 1994, **29** (4), 417-426.
4. S. Komarneni, "Nanocomposite Sol-gel Processing of Ceramics". J. New Ceram.,1989, **2**(6) 89-94.
5. M. Popa, J. M. Calderon-Moreno, L. Popescu, M. Kakihana, R. Torrecillas, "Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide Al_2O_3-SiO_2 –ZrO_2 system". J. Non-Cryst. Solids, 2002, **297**, 290-300.
6. R. M. Almeida, "Spectroscopy and Structure of sol-gel systems". J.Sol Gel Sci. & Technol., 1998, **13**, 51-59.
7. M. C. Matos, L. M. Ilharco, R. M. Almeida, "Evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy". J. Non-Cryst Solids, 1992, **147/148**, 232-237.
8. S. Ricol, E. Vernaz, P. Barboux, "Synthesis of gels in the system Na_2O-ZrO_2-SiO_2,. J. Sol-Gel Sci. & Technol., 1997, **8**, 229-233.
9. M. Atik, M. A. Aegerter, "Corrosion resistant sol-gel ZrO_2 coatings on stainless steel". J. Non-Cryst. Solids, 1992, **147&148**, 813-819.
10. C. J. Brinker, G. W. Scherer (eds) "Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", Acad. Press, San Diego, CA, 1990
11. D. Voll, P. Angerer, A. Beran, H. Schneider, "A new assignment of IR vibrational modes in mullite". Vib. Spectr., 2002, **29**, 1.
12. I. A. Aksay, J. A. Pask, "Stable and metastable equilibria in the system SiO_2-Al_2O_3". J. Am. Ceram. Soc, 1975, **58** (11-12), 507-512.
13. F. J. Klug, S. Prochazka, R. H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc., 1987, **70** (10), 750-759.
14. W. C. Butterman, W. R. Foster, Am. Mineral., 1967, **52**, 880.
15. P. Doerner, L. J. Gauckle, H. Krieg, v Lukas, G. Petzow, J. Weiss, Calphad, 1979, **3**, 241.
16. M. C. Greca, J. V. Emiliano, A. M. Segadaes, J. Eur. Ceram. Soc., 1992, **9**, 271-283.
17. M. H. Qereshi, N. H. Brett, Trans. Br. Ceram. Soc., 1968, **67** (6), 205-219.
18. P. Pena, S. De Aza, J. Mat. Sci., 1984, **19**, 135-142.

Recibido: 01.02.03
Aceptado: 30.11.03