



## Uso de Rutas Químicas para Sintetizar $ZrO_2$ Tetragonal

### Use of Chemical Pathways for Synthesizing Tetragonal $ZrO_2$

D. A. Campo-Ceballos<sup>a\*</sup>, J. E. Rodríguez-Páez<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Universidad del Cauca, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, Popayán.

Recibido: 09.10.09; Aceptado: 06.03.10; Publicado en línea: 31.08.10.

#### Resumen

El  $ZrO_2$ , circonia, pertenece a un grupo de materiales que han sido objeto de un número considerable de estudios físicos y químicos, de carácter fundamental, dando lugar a numerosas aplicaciones tecnológicas. La investigación científica de estos materiales se centra en el estudio de la relación estructura-propiedades y en la utilización de nuevos métodos de síntesis que permiten el diseño, de materiales basados en óxido de circonio, con las características deseadas. En éste trabajo se sintetizó  $ZrO_2$  tetragonal, estabilizado con calcia (CaO), por dos métodos químicos: Precipitación Controlada y Precursor Polimérico (Pechini), los cuales garantizaron el control de la estequiometría, el tamaño de las partículas y la obtención de un material nanométrico y de alta pureza. Las muestras se caracterizaron utilizando análisis térmico ATD/TG, Difracción de Rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB).

**Palabras clave:**  $ZrO_2$  tetragonal, síntesis, Pechini, precipitación controlada, caracterización.

#### Abstract

Zirconia,  $ZrO_2$ , is a material that has been studied by physical and chemical analysis of fundamental character, it allows numerous technological applications. Scientific investigation of these materials is centered in the study of the structure-properties relationship and in the use of new synthesis methods that allow the design of ceramic materials based on zirconia with desired characteristics. In this work tetragonal  $ZrO_2$  powders, doped with calcium oxide (CaO), were obtained by chemical methods. The Polymeric Precursor method (Pechini) and Controlled Precipitation method guaranteed stoichiometry and particle size control and nanometric and high purity material. The samples were characterized using thermal analysis DTA/TG, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** Tetragonal  $ZrO_2$ , synthesis, Pechini, controlled precipitation, characterization.

**PACS:** 81.16.Be, 74.62.Bf, 74.62.Dh.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

### 1. Introducción

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) es un material de gran interés industrial y tecnológico. El  $ZrO_2$  presenta tres fases cristalinas, dependientes de la temperatura, que son: la monoclinica (estable de temperatura ambiente hasta  $1170^\circ C$ ), la tetragonal (estable de  $1170^\circ C$  hasta  $2370^\circ C$ ) y la cúbica, estable hasta su punto de fusión,  $2650^\circ C$  [1]. Para obtener estas últimas fases, a temperatura ambiente, es necesario dopar el  $ZrO_2$  con algunos óxidos ( $Y_2O_3$  ó

CaO). El óxido dopado exhibe propiedades especiales que permite utilizarlo en la fabricación de crisoles empleados en procesos de fundición [2], como material biocompatible y resistente al desgaste, que permite fabricar prótesis dentales, de cadera y de rodilla [3]. Comúnmente los polvos cerámicos de circonia dopada son producidos mezclando los óxidos y tratándolos a temperaturas considerablemente altas [4], [5]. En este trabajo se utilizaron rutas químicas para sintetizar polvos cerámicos de  $ZrO_2$  tetragonal, y se caracterizaron utilizando: Análisis térmico, ATD/TG, Di-

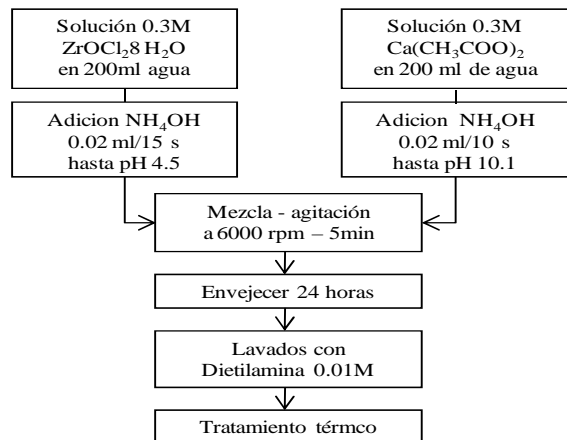
\* dcampo@unicauca.edu.co

fracción de rayos X (DRX) y Microscopia electrónica de barrido (MEB).

## 2. Procedimiento experimental

Para obtener los polvos cerámicos de óxido de circonio, dopados con CaO, se utilizaron dos métodos de síntesis: Metodo del precursor polimérico, Pechini [5], y el método de precipitación controlada [2]. El uso de estos métodos químicos para sintetizar los polvos cerámicos de interés, garantizan un control sobre la estequiometría, la morfología y el tamaño de las partículas.

En la figura 1, se indica un esquema donde se presentan los detalles experimentales utilizados en el método de precipitación controlada y en la figura 2, se indica el esquema correspondiente al procedimiento experimental utilizado en el método Pechini.



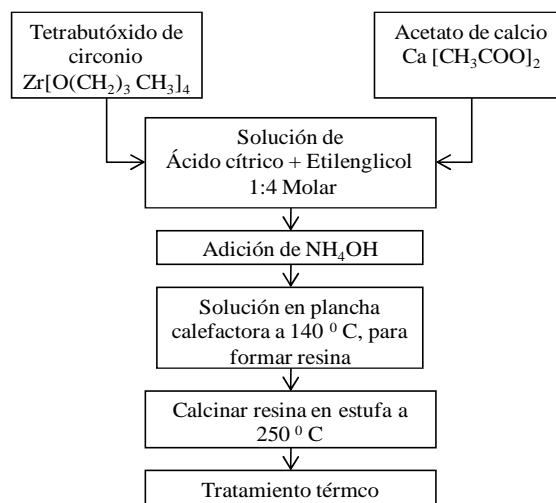
**Figura 1.** Procedimiento experimental utilizado en método de precipitación controlada para sintetizar los polvos cerámicos de ZrO<sub>2</sub>.

Para la síntesis de los polvos cerámicos por el método de precipitación controlada se utilizaron los siguientes reactivos: Oxidocloruro de circonio ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O Merck 99%, Acetato de calcio Ca[CH<sub>3</sub>COOH]<sub>2</sub>, Carlo Erba 99%, Acido Nítrico HNO<sub>3</sub>, Aldrich 65%, Hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH, Mallinckrodt 28%, Dietilamina[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> NH, Aldrich 98%. Y para la síntesis de los polvos cerámicos por el método Pechini se utilizaron los siguientes reactivos: Etilenglicol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Mallinckrodt 99,8%, Acido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, Merk 99,5%, Tetrabutóxido de circonio Zr[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich 80%, Acetato de calcio Ca[CH<sub>3</sub>COOH]<sub>2</sub>, Carlo Erba 99%, Hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub>OH Mallinckrodt 28%.

En la caracterización de los sólidos obtenidos se utilizó un instrumento de análisis térmico de la Universal TA Instruments, para conocer el comportamiento de las muestras obtenidas ante tratamientos térmicos.

Las fases cristalinas presentes en las muestras se determinaron utilizando difracción de rayos x, con un difractómetro Rigaku D/max IIIB, con la radiación CuKα1, voltaje de operación de 40 kV y corriente de 15 mA, con un paso de 0.02°, en un rango de medición de 10 a 70° (2θ).

La morfología y tamaño de partícula fueron determinadas con microscopia electrónica de barrido (MEB) con un microscopio JEOL con microsonda EDS.



**Figura 2.** Procedimiento experimental usado en el método Pechini para sintetizar los polvos cerámicos de ZrO<sub>2</sub>.

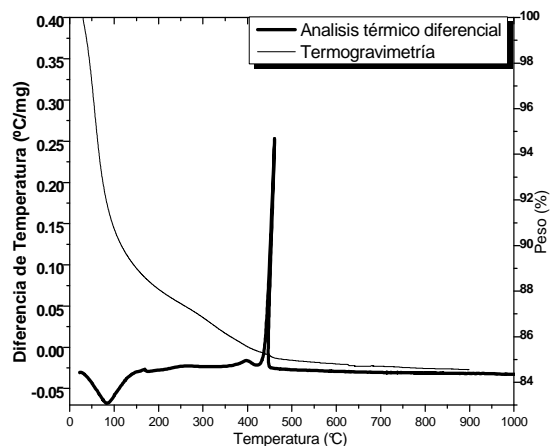
## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Analisis térmico

En la figura 3 y figura 4, se observa el comportamiento de las muestras ante tratamientos térmicos, curvas ATD/TG. Analizando el termograma de la figura 3, se observa una pérdida de peso de alrededor de 11.8 % hasta una temperatura de 200°C, que corresponde a la pérdida de agua presente en la muestra; también se observa que alrededor de 500°C hay una pérdida de peso de aproximadamente de 15.45 %, que se puede asociar con la salida de compuestos volátiles presentes en la muestra; finalmente, a partir de esta temperatura, la pérdida de peso es lenta hasta el punto de permanecer invariante.

Por otro lado, en el termograma de la muestra del material sintetizado por el método Pechini, figura 4, se observa que la muestra presenta una pérdida de peso mayor que la sintetizada por el método de precipitación, pues a 200°C ha perdido aproximadamente un 12.07% y alrededor de 500°C ha perdido 63.06% en peso. Este comportamiento se debe a que en el método Pechini se utiliza una gran malla polimé-

rica formada por el ácido carboxílico (ácido cítrico) y el polialcohol (etilenglicol) cuya naturaleza química contiene una gran cantidad de material orgánico, que a dichas temperaturas se volatiliza.

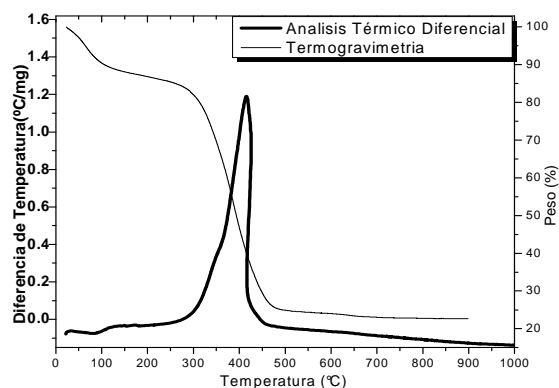


**Figura 3.** Curvas de ATD y TG de los polvos obtenidos por el método de precipitación controlada.

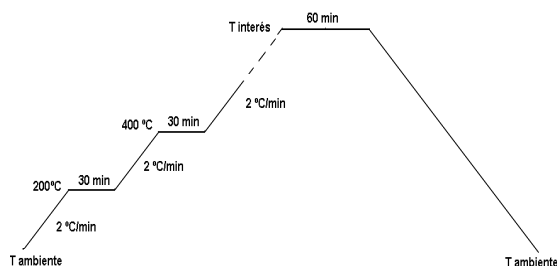
Teniendo en cuenta el análisis térmico diferencial, ATD, de las muestras obtenidas por el método de precipitación controlada, en la figura 3 se puede observar un pico endotérmico alrededor de  $83^{\circ}C$ , que se puede asociar a la pérdida de agua que está presente en la muestra, y un pico exotérmico alrededor de  $461^{\circ}C$ , que corresponde a la volatilización de los compuestos orgánicos y a la cristalización del óxido de circonio. Asimismo, en la curva del ATD para la muestra sintetizada por el método Pechini, figura 4, aparece un pequeño pico endotérmico, casi imperceptible, alrededor de  $86^{\circ}C$  que indica la evaporación del agua del sólido y un pico exotérmico ancho alrededor de  $415^{\circ}C$  que debe corresponder al proceso de volatilización de la fase orgánica y a la posterior cristalización del óxido de circonio.

Con base en los resultados del análisis térmico global para polvos cerámicos sintetizados por los métodos químicos utilizados, se fijó el programa de calcinación de las muestras, al cual se sometieron las muestras para obtener los polvos cerámicos. La rampa utilizada se muestra en la figura 5.

Posteriormente, los sólidos sintetizados fueron sometidos a temperaturas de  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  y  $1000^{\circ}C$ , con el fin de obtener los polvos cerámicos con características de alta pureza y estructura cristalina deseada. Las temperaturas anteriormente indicadas fueron seleccionadas teniendo en cuenta el diagrama de fases correspondiente para el sistema  $ZrO_2 - CaO$  [6]. Además, a estas temperaturas se obtiene un polvo cerámico de óxido de circonio tetragonal de color blanco, y muy fino como lo demuestran las caracterizaciones microestructurales realizadas más adelante.



**Figura 4.** Curvas de ATD y TG de los polvos obtenidos por el método Pechini.



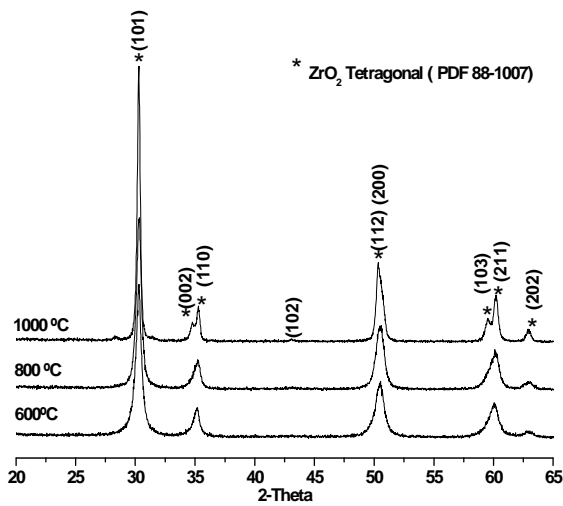
**Figura 5.** Rampa de tratamiento térmico utilizado para obtener los polvos cerámicos de  $ZrO_2$  dopado con  $CaO$ , obtenidos por métodos químicos.

### 3.2 Difracción de rayos X (DRX)

En las figura 6 y figura 7, se muestran los resultados de DRX, para las muestras tratadas a temperaturas de  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  y  $1000^{\circ}C$ .

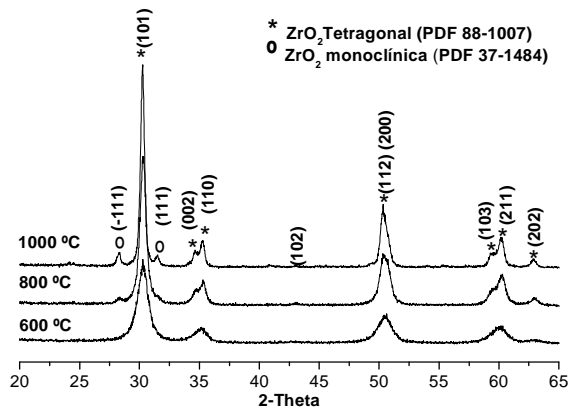
Los difractogramas de la figura 6 corresponden a las muestras obtenidas por el método de precipitación controlada, calcinadas a  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  y  $1000^{\circ}C$ . Un análisis de los picos presentes en el difractograma, verifica que en todos los patrones de difracción existe la fase tetragonal de la circonia (PDF 80-2155 y PDF 88-1007) [8], [9] como fase única.

En la figura 7 se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas por Pechini y calcinadas a  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  y  $1000^{\circ}C$ , donde también la fase tetragonal (PDF 88-1007) es la fase mayoritaria [8], [9]. Sin embargo, en estas muestras se observan los picos de la fase monoclinica de la circonia (PDF 37-1484) [8], [9], en las muestras de mayor temperatura.



**Figura 6.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de óxido de circonio, obtenidas por el método de precipitación controlada.

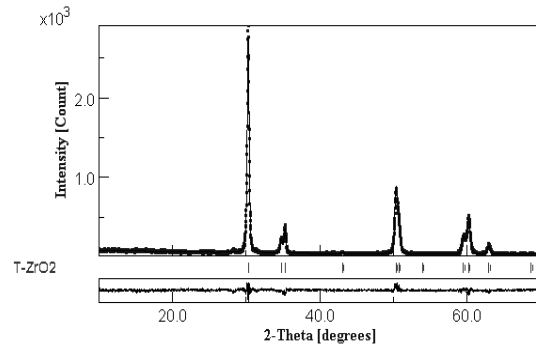
Con el fin de cuantificar el porcentaje de las fases presentes en estas muestras, se aplicó el refinamiento Rietveld a los difractogramas de las muestras obtenidas por ambos métodos de síntesis. Los resultados de este refinamiento indican que, por ejemplo, en la muestra sintetizada por el método Pechini y tratada a 1000°C, hay un 90.54 % de fase tetragonal y un 9.46% de fase monoclinica, mientras que para la muestra sintetizada por precipitación controlada y calcinada a la misma temperatura (1000°C) se obtuvo un 100% de fase tetragonal.



**Figura 7.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de óxido de circonio, obtenidas por el método Pechini.

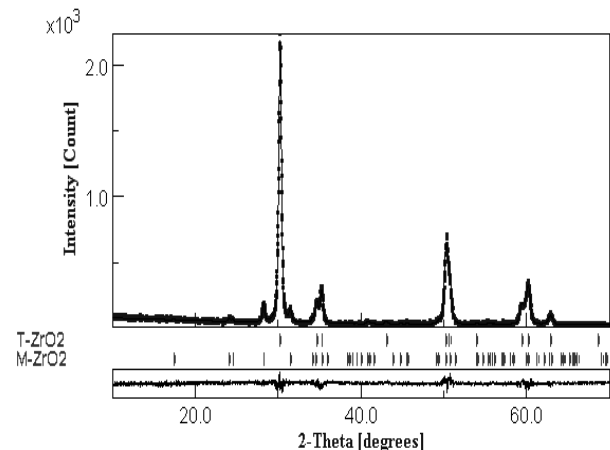
El resultado del refinamiento Rietveld para estas muestras, que corresponden a los difractogramas de las muestras de mayor temperatura para cada método de síntesis, se indican en las figura 8 y figura 9.

Para realizar el refinamiento Rietveld a los difractogramas presentados, y cuantificar las fases presentes en las muestras, se utilizó como referente la información disponible en las tablas internacionales de cristalografía de la circonia tetragonal, grupo espacial  $P4_2/nmc$ , y de la monoclinica, grupo espacial  $P2_1/a$ .



**Figura 8.** Refinamiento Rietveld del difractograma del polvo obtenido por el método de precipitación controlada y calcinado a 1000°C (S=1.20, Rwp=13.26).

Además, se pudieron obtener los parámetros de red refinados de la circonia tetragonal de las dos muestras trabajadas. Los parámetros refinados fueron: Para la muestra sintetizada por el método de precipitación se obtuvo que:  $a=3.6055 \text{ \AA}$ , y  $c=5.1708 \text{ \AA}$ , con tamaño de cristalito de  $725 \text{ \AA}$ . Y para la muestra sintetizada por el método Pechini se obtuvo:  $a=3.5974 \text{ \AA}$ ,  $c=5.1649 \text{ \AA}$  con tamaño de cristalito de  $495 \text{ \AA}$ .



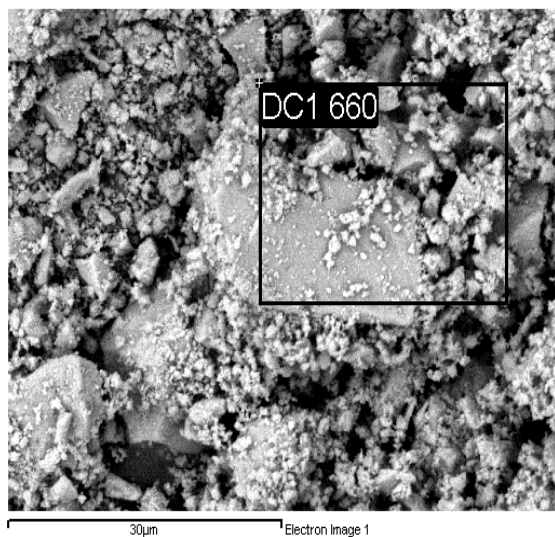
**Figura 9.** Refinamiento Rietveld del difractograma del polvo obtenido por el método Pechini y calcinado a 1000°C (S=1.17, %Rwp=12.13).

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

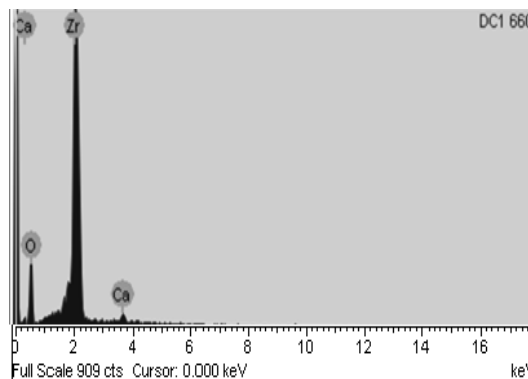
Para determinar la morfología y el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos, las muestras se observaron utilizando un microscopio electrónico de barrido.

En estas micrografías se puede observar que, aunque las partículas no tienen una distribución de tamaños homogénea, en la muestra sintetizada por Pechini y calcinada a  $600^\circ\text{C}$ , figura 10, las partículas no presentan tanta aglomeración como para el caso de la muestra sintetizada por el método de precipitación controlada, figura 12. Los aglomerados, en este caso, tienen un tamaño promedio de  $3\ \mu\text{m}$  para los polvos sintetizados por Pechini y de  $7\ \mu\text{m}$  aproximadamente para aquellos sintetizados por el método de precipitación controlada.

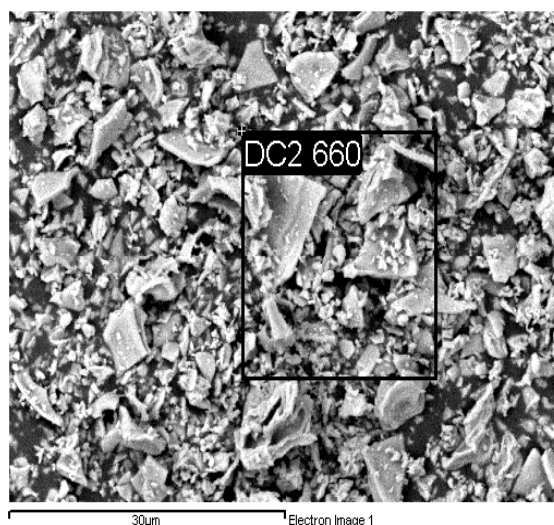
Adicionalmente, se obtuvieron los espectros EDS de las muestras estudiadas, en los lugares señalados en las micrografías con un recuadro. En estos espectros de energía, se pueden observar picos característicos de los elementos presentes, como por ejemplo el circonio, Zr, el calcio, Ca, y el oxígeno, O. De esta manera se corrobora la presencia del catión dopante que se incorpora en el material y sustituye parcialmente ( $\sim 6\%$ ) al circonio, para favorecer la estabilización de la fase tetragonal.



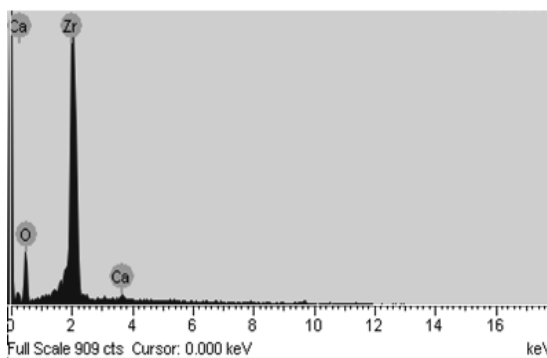
**Figura 10.** Micrografía Electrónica de Barrido del sólido sintetizado por el método de precipitación controlada, calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 11.** Espectro EDS de la zona delineada en la micrografía MEB de los polvos sintetizados por el método de precipitación controlada, calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 12.** Micrografía Electrónica de Barrido del sólido sintetizado por el método Pechini, calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .



**Figura 13.** Espectro EDS de la zona delineada en la micrografía MEB de los polvos sintetizados por el método Pechini, calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

#### 4. Conclusiones

Se logró estabilizar la fase tetragonal de la circonia con un 6% molar de óxido de calcio y se observó que esta estabilización depende del método de síntesis utilizado y de factores como la temperatura a la cual se tratan los polvos cerámicos.

El uso de rutas químicas para sintetizar polvos cerámicos de  $ZrO_2$  tetragonal, garantiza la obtención de un material altamente puro y de tamaño nanométrico, y según el método de síntesis utilizado hay diferencias en el tamaño de partícula y en las características de los aglomerados.

Según el refinamiento Rietveld, el tamaño de cristalito de la muestra sintetizada por Pechini es menor que la obtenida por precipitación, y ya es evidente la aparición de la fase monoclinica. Según la literatura esta característica favorece el endurecimiento por transformación, dando al material buenas propiedades mecánicas.

#### 5. Agradecimientos

A la Vicerrectoria de Investigaciones de la Universidad del Cauca (VRI) por su apoyo en la realización de este proyecto.

#### Referencias

- [1] J. R Kellya. Dental materials [base de datos en línea], **24**, 2008, pp. 289–298, Disponible en ScienceDirect, citado en 4 de agosto de 2008.
- [2] M. M. Rashad. Journal of materials processing technology [base de datos en línea], **195**, 2008, pp. 178–185, Disponible en ScienceDirect, citado en 26 de septiembre de 2008.
- [3] Chevalier. Biomaterials [base de datos en línea], **27**, 2006, pp. 535-543, Disponible en ScienceDirect, citado en 3 de septiembre de 2008.
- [4] V. V. Kanazhevskii. Journal of Structural Chemistry [base de datos en línea], **47**, 2006, pp. 453-457, Disponible en SpringerLink, citado en 4 de septiembre de 2008.
- [5] M. P. Pechini. United states patent office **3,330,697**, 1967.
- [6] N. Igawa. Journal of materials science [base de datos en línea], **33** 1998, pp. 4747-4758, Disponible en SpringerLink citado en 25 de octubre de 2008.
- [7] R. A. Young. *The Rietveld Method: IUCR*, New York, Oxford Science publications, 1993, p. 308.
- [8] Oxford Cryosystems. *Crystallographica Search-Match*, DVD-ROM, Windows 95 ó posterior, New York, Oxford University, 1998.
- [9] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, ICDD PDF2, 2003.
- [10] Campo Ceballos, Diego. *Efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas del óxido de circonio*, Popayán, 2009, 160 h. Trabajo de grado (Ingeniero físico). Universidad del Cauca. Facultad de ciencias naturales, exactas y de la educación. Departamento de física.