

# Influencia del Solvente Orgánico en Cerámicas de ZrO<sub>2</sub> Obtenidas a Través del Proceso Sol-Gel

M. CERVERA, P. C. RIVAS\* y M. C. CARACOCHE<sup>#</sup>

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
C.C. 67, (1900) LA PLATA, ARGENTINA  
*e-mail: cristina@venus.fisica.unlp.edu.ar*

R. CARUSO\* y O. DE SANCTIS

LABORATORIO DE MATERIALES CERÁMICOS. FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS. INGENIERÍA Y AGRIMENSURA,  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO  
PELLEGRINI 250, (2000) ROSARIO, ARGENTINA  
*e-mail: oski@unrctu.edu.ar*

## Resumen

Se prepararon polvos ultrafinos de ZrO<sub>2</sub> por el método sol-gel partiendo de n-propóxido de circonio (ZNP) y usando como solventes etanol, metanol e isopropanol con y sin ácido nítrico como catalizador. Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimetría (TG). Una mejor determinación cualitativa y cuantitativa de las fases iniciales y su evolución térmica fueron investigadas mediante el método nuclear de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP), que mide la interacción hiperfina entre los núcleos sonda <sup>181</sup>Hf y los gradientes de campo eléctrico de sus entornos. En este trabajo se pretende conocer el efecto del solvente y el catalizador sobre el contenido de fases y la estabilidad de las muestras estudiadas con el fin de contribuir al diseño de cerámicas de circonio obtenidas por sol-gel. El tipo de alcohol usado como solvente no influye mayormente sobre el producto obtenido; en cambio, el pH en que se realiza la hidrólisis del ZNP tiene un fuerte efecto sobre la morfología y evolución térmica de los polvos obtenidos.

\* CONICET      # CICPBA

## Abstract

Ultrafine ZrO<sub>2</sub> powders were prepared by the sol-gel method from zirconium n-propoxide using ethanol, methanol and isopropanol as solvents with and without nitric acid as catalyst. The samples were characterised by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetry (TG). A better quantitative and qualitative determination of the initial phases and its thermal evolution were investigated through the nuclear method of the Perturbed Angular Correlation (CAP), that measures the hyperfine interaction between the probe nucleus <sup>181</sup>Hf and the electric field gradient of their environments. It is intended to know the effect of the solvent and the catalyst on the phases content and the stability of the samples studied in order to contribute to the zirconium ceramics design obtained by sol-gel. The type of alcohol used as solvent does not influence mostly the obtained product; on the other hand, the pH in which the hydrolysis of ZNP is performed has a strong effect on the morphology and thermal evolution of the obtained powders.

## Introducción

El método sol-gel está basado sobre reacciones de polimerización inorgánica. Vía

reacciones de hidrólisis y condensación, una red de óxido es construida desde un precursor molecular tal como un alcóxido metálico.

Durante el calentamiento, la gel es convertida en cerámico.

Es conocido, que los parámetros del proceso de síntesis de la circona por el método sol-gel tienen una fuerte influencia sobre la microestructura de los polvos obtenidos y su subsecuente evolución térmica<sup>1-5</sup>.

En este trabajo se estudió el efecto de diferentes solventes y del pH del medio sobre la morfología y la microestructura de los polvos obtenidos en el proceso sol-gel.

## Técnica experimental

### Preparación de las muestras

Las soluciones alcohólicas de alcóxido de circonio fueron preparadas mezclando n-propóxido de circonio (ZNP) (70 % en propanol ALFA N° 22989), con metanol (P1), etanol (P2) o propanol (P3) y ácido nítrico en atmósfera de nitrógeno anhidro, con permanente agitación para evitar la precipitación de hidróxidos. Una cuarta solución se preparó disolviendo ZNP en propanol solamente (P4). Seis horas después se agregó a la solución agua destilada y ácido acético gota a gota; y se mantuvo la agitación durante 24 horas. Soluciones transparentes se obtuvieron para P1, P2 y P3, en cambio una solución blanca se obtuvo para P4. La relación molar final ZNP/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>/EtOH fue igual a 1/7/1/15 para P<sub>1,2,3</sub> y 1/7/0/15 para P4. La concentración de óxido de circonio en las soluciones fue igual a 94,1 g/l. El pH de las mismas fue de 0,5 para P<sub>1,2,3</sub> y de 5,5 para P4.

Los polvos se obtuvieron por gelificación de las soluciones y secado de las geles a 100 °C en atmósfera normal.

### Caracterización de las Muestras

La morfología de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido en un equipo Philips SEM 515. La evolución térmica en los polvos fue seguida por análisis térmico DTA-TG utilizando un analizador Netzsch STA 409. Las estructuras cristalinas fueron determinadas por difracción de rayos X (XRD) usando un equipo Philips PW 3710. Una mejor determinación cualitativa y cuantitativa de las fases y su evolución térmica fue estudiada usando la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP)<sup>4, 5</sup>. Para las

mediciones CAP, los polvos fueron encapsulados en aire a presión atmosférica, en tubos de cuarzo sellados de 0,5 cm<sup>3</sup>. Luego, ellos fueron irradiados con neutrones con un flujo de 10<sup>13</sup> neutrones cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> durante 48 hs. para producir conveniente actividad de hafnio de alrededor de 100 µCi. Todas las mediciones fueron realizadas in situ sobre las muestras a temperaturas crecientes hasta 1100 °C, y en temperaturas decrecientes hasta temperatura ambiente. La incertidumbre de la temperatura de calentamiento fue de ± 5 °C.

## Resultados y Discusiones

### Efecto del grupo alquilo de los solventes alcohólicos en las muestras de ZrO<sub>2</sub> puro

Los polvos preparados por disolución del ZNP en metanol, etanol e i-propanol (Fig. 1.a) a pH 0.5, luego del secado de las geles a 100 °C, muestran similares morfologías. Asimismo, la evolución térmica de dichos polvos presenta casi idénticos comportamientos, lo que se observa en los resultados de los análisis térmicos y en los difractogramas de Rayos X obtenidos luego de ser tratados térmicamente a temperaturas crecientes (ver Figs. 2.a) y 3.a) respectivamente, solamente para P3).

Resultados previos obtenidos por Yoldas<sup>2</sup> indican diferencias en la morfología y distintos comportamientos térmicos para polvos de ZrO<sub>2</sub> obtenidos a partir de alcóxidos de Zr con distintos grupos alquílicos disueltos en los alcoholes pares (idéntico grupo alquilo que el alcóxido). Sin embargo, en el presente trabajo el alcohol usado como solvente no influye significativamente en el producto obtenido pero sí el pH de la solución como se verá en la próxima sección.

### Efecto del pH en las muestras de ZrO<sub>2</sub> puro

Los polvos obtenidos a diferentes pH presentan significativas diferencias. Los obtenidos a pH 0.5 (P<sub>1,2,3</sub>) son de color amarillo pálido, mientras que el de pH 5,5 (P4) es blanco. La observación microscópica (Fig. 1) nos muestra que los polvos P<sub>1,2,3</sub> están formados por partículas relativamente grandes con caras planas y angulosas. Por otro lado, las partículas de P4 son más pequeñas y redondeadas.



Figura 1: Morfología de los Polvos Secados a 100 °C; (a) P3, (b) P4

Además, los análisis térmicos (DTA-TG) muestran que los polvos P3 y P4 tienen un comportamiento marcadamente diferente con el tratamiento térmico. En P3 (Fig. 2.a) pueden observarse dos picos exotérmicos superpuestos próximos a 300 y 350 °C debidos a la eliminación de agua ligada químicamente y al quemado de grupos orgánicos, respectivamente. El pico próximo a 480 °C es atribuido a la formación de fases cristalinas principalmente tetragonal<sup>5</sup>. A más altas temperaturas se observa un ancho pico exotérmico correspondiente a la transformación de la estructura tetragonal metaestable a la monoclinica. El pico endotérmico cercano a los 1100 °C indica la transición de equilibrio  $m \rightarrow t$ . Para P4 (Fig. 2.b) se observan dos marcados picos exotérmicos en 350 y 450 °C que corresponderían a la eliminación de grupos orgánicos y a la cristalización de la fase monoclinica<sup>6</sup>,

respectivamente, apareciendo esta fase a temperaturas menores que en P3. La TG de P4 no indica ninguna pérdida de peso para temperaturas mayores a 450 °C y el DTA no muestra el pico endotérmico de la transición de equilibrio  $m \rightarrow t$ .

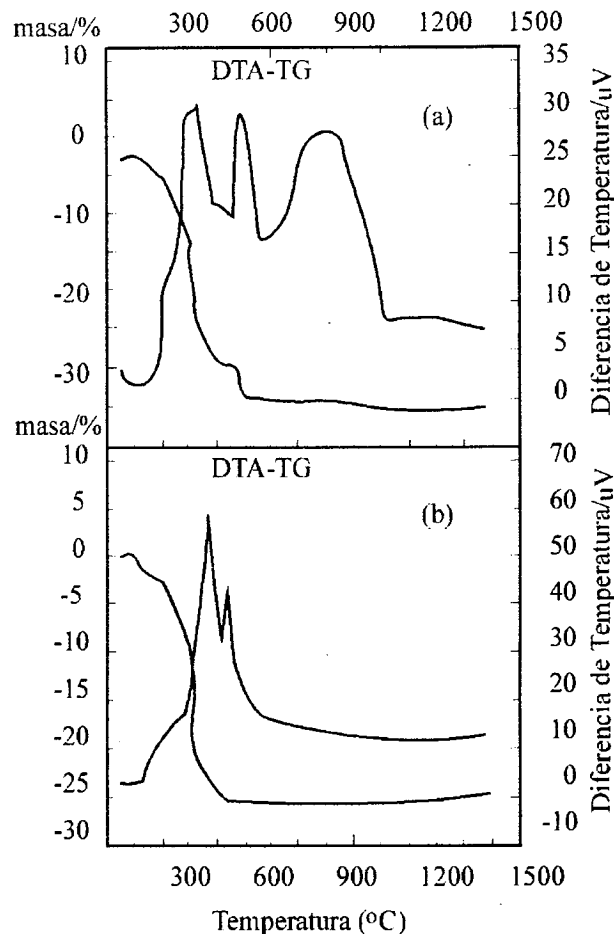


Figura 2: Curva DTA-TG Obtenida para los Polvos Secados a 100 °C; (a) P3, (b) P4

En la Fig. 3 se muestran los difractogramas de Rayos X (a temperatura ambiente) de los polvos P3 y P4 previamente calentados a 1000 °C durante 60 min. Si bien en ambos se observan los picos característicos de la estructura monoclinica ( $2\theta = 28,21^\circ$  y  $2\theta = 31,51^\circ$ ), para P4 se aprecia con mayor intensidad el pico en  $2\theta \approx 30^\circ$  correspondiente a la fase cúbica/tetragonal.

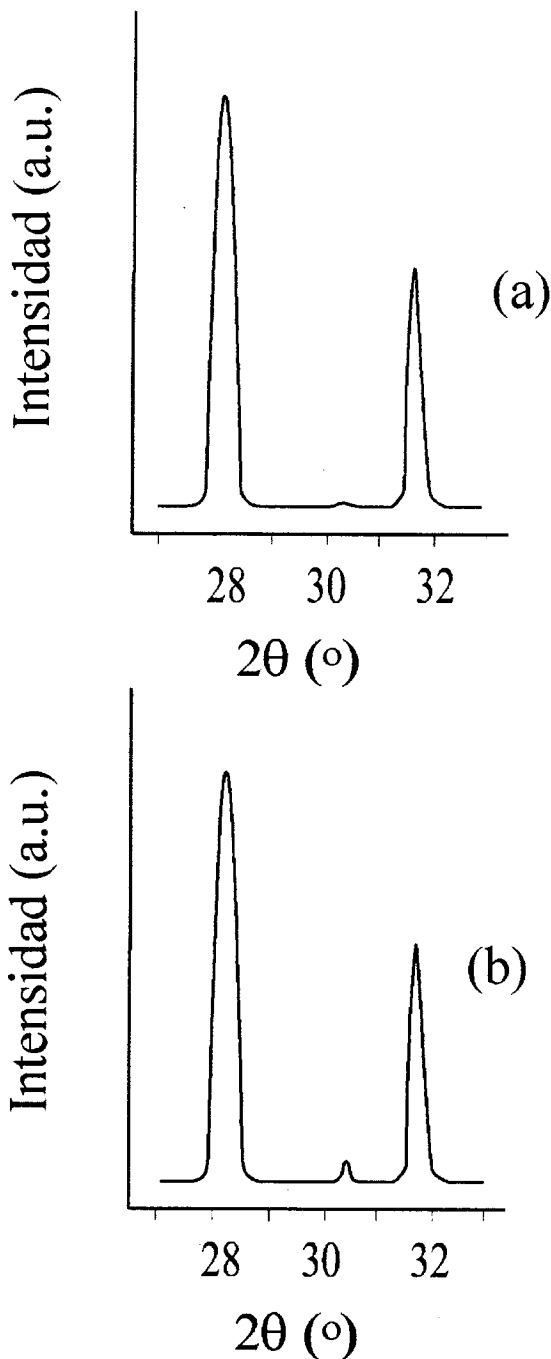


Figura 3: Espectro XRD de los Polvos Tratados Térmicamente a 1000 °C por 1 hora; (a) P3, (b) P4.

Las Figs. 4.a) y 4.b) muestran la evolución de las fracciones relativas de las interacciones hiperfinas en función de la temperatura de tratamiento para los polvos P3 y P4 respectivamente.

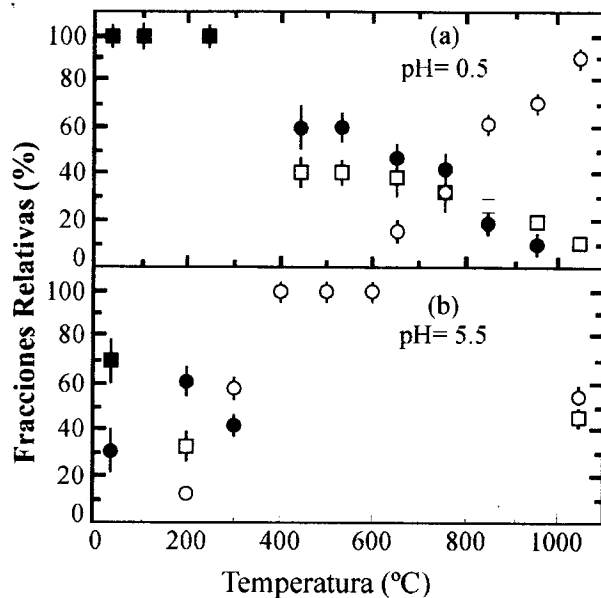


Figura 4: Evolución de las Fracciones Relativas de todas las Interacciones Hiperfinas Observadas sobre el Rango de Temperatura Investigado, para (a) P3 y (b) P4. Los Símbolos Correspondientes a las Diferentes Interacciones son:  $\bullet$ : (x),  $\square$ : (t1),  $\square$ : (t2),  $\circ$ : m-ZrO<sub>2</sub>.

La Tabla I lista el valor medio de los parámetros cuadrupolares encontrados.

TABLA 1: PARÁMETROS CUADRUPOLARES DE LAS INTERACCIONES HIPERFINAS OBSERVADAS DURANTE LA EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LAS GELES

	T.(°C)	$\omega_Q(\text{Mrad s}^{-1})$	$\eta$	$\rho$	Vecinos del Zr <sup>+4</sup>
x	RT	205 <sub>10</sub>	0.60 <sub>10</sub>	30 <sub>8</sub>	Grupos Orgánicos
t1	RT	170 <sub>10</sub>	0.50 <sub>10</sub>	30 <sub>10</sub>	Grupos Oxo- y acuo-; t-ZrO <sub>2</sub> muy distorsionada
	450	150 <sub>4</sub>	0.63 <sub>5</sub>	20 <sub>3</sub>	
t2	450	176 <sub>2</sub>	0.10 <sub>5</sub>	3 <sub>1</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> Ligeramente Distorsionada
m	750	118 <sub>2</sub>	0.39 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub>	m - ZrO <sub>2</sub>

Todas las interacciones denotadas por (x), (t1), (t2) y m-ZrO<sub>2</sub> son comunes a ambas muestras. Las interacciones (t1) y (x) representan estructuras desordenadas ( $\delta \sim 30\%$ ). Acorde a nuestra interpretación ya reportada<sup>5</sup>, (t1) representa una estructura hidrolizada de átomos de circonio involucrando grupos oxo- y acuo-, no distinguibles por XRD desde la forma (t2). Que es caracterizada como una estructura tetragonal desordenada desde la cual la fase

ordenada metaestable (t2) se produciría a través de un proceso activado térmicamente, por la cual los grupos adicionales son eliminados. El bajo valor del parámetro de asimetría encontrado para esta última interacción indicaría que la estructura cristalina tetragonal asociada es ligeramente defectuosa. La interacción (x) desaparece por encima de los 300 °C. Teniendo en cuenta los resultados de DTA-TG que indican una calcinación de los grupos orgánicos alrededor de 350 °C, la interacción (x) representaría entonces una forma desordenada de los vecinos de circonio conteniendo radicales orgánicos<sup>4</sup>. Un análisis comparativo entre P3 y P4 exhibe los siguientes rasgos:

a) La relación de población x/t entre los alrededores del circonio involucrando grupos orgánicos y grupos oxo/acuo se incrementa en P3, mostrando que el pH del medio actúa como un modificador de la hidrólisis del ZNP.

b) En P3 los grupos orgánicos permanecen hasta mayores temperaturas.

c) La zirconia monoclinica es observada a mayores temperaturas en P3 (~ 600 °C) con respecto a P4 (alrededor de 300 °C).

d) A 1050 °C se observa en P4 un 44 % de la forma (t2) debido a la transformación de equilibrio m→t, mientras que en P3, a esta temperatura, el 10 % de (t2) proviene de la tetragonal metaestable y no de la transición m→t.

#### Conclusiones

El tipo de grupo alquilo del alcohol solvente no influye en el proceso de hidrólisis y condensación del n-propóxido de Circonio indicando que no hubo transesterificación.

En cambio, el pH en el que se realiza la hidrólisis, ejerce un fuerte efecto sobre la morfología, las fases presentes y su evolución térmica.

#### Referencias

1 - B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 145 (1984).

2 - B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, **21**, 1080 (1986).

3 - M. Sugiyama and H. Kubo, in *Advances in Ceramics*, vol. 24B, ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yamagida, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, p. 965 (1988).

4 - P. C. Rivas, J. A. Martínez, M. C. Caracoche, A. López García, L. C. Klein and R. S. Pavlik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, [5] 1329 (1995).

5 - R. Caruso, N. Pellegrini, O. de Sanctis, M. C. Caracoche and P. C. Rivas, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **3**, 241 (1994).

6 - R. Caruso, N. Pellegrini, O. de Sanctis, M. C. Caracoche, P. Rivas and S. Mintzer, "Thermal Structure Evolution of Different Sol-Gel Derived Zirconias", Presented in the 8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal, September 18-22, 1995. To be published.