

Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México

*50^o Congreso Mexicano de Química
34^o Congreso Nacional de Educación Química*

Querétaro, Qro., México
7 al 10 de octubre de 2015.
www.sqm.org.mx



OBTENCIÓN DE A-AL₂O₃-ZRO₂ TETRAGONAL DOPADA CON CEO₂ POR MEDIO DE MOLIENDA MECÁNICA

Efrén Amador Hinojos-Márquez¹, Manuela Alejandra Zalapa-Garibay², Ana María Arizmenda² Morquecho y Simón Yobanny Reyes-López¹

¹Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Anillo Envolvente del PRONAF S/N Zona PRONAF CP 32315, Ciudad Juárez, Chih., México; ehinojos@hotmail.com. ²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV) unidad Monterrey, Alianza norte #202, Autopista Mty-Aeropuerto Km. 10, Parque PIIT, C.P. 66600, Apodaca N.L., México.

Resumen

La alúmina (Al₂O₃) en zirconia (ZrO₂) es insoluble, sin embargo, la estabilidad de la fase tetragonal se ha logrado mantener sin la ayuda de la itria (Y₂O₃). La zirconia estabilizada por itria en 6-8% peso (tetragonal) es uno de los materiales cerámicos comerciales más empleado para la elaboración de barreras térmicas (TBCs), a pesar de que presenta desventajas a elevadas temperaturas y ciclos térmicos largos, por esta razón, la obtención de la fase tetragonal estable térmicamente a altas temperaturas, sigue siendo objeto de estudio, el presente trabajo busca la obtención de zirconia tetragonal dopada con ceria (CeO₂) y estabilizada por alúmina para aplicaciones de TBCs.

Introducción

Trabajos previos han demostrado que la solubilidad de la alúmina es muy baja o nula en soluciones de zirconia [1], sin embargo, dicha solubilidad también se ve influenciada por la temperatura, Alper reportó que una disolución sólida de zirconia cubica logró disolver alúmina en un 7% mol a 1885°C [2] mientras que Gevaldes reportó que no había evidencia de que se formara una disolución sólida [3]. Hong y colaboradores han experimentado con disoluciones de 85% mol alúmina 25% zirconia estabilizada por itria, se ha observado que la estabilidad de la estructura de la zirconia mejora al igual que sus propiedades mecánicas y su microestructura, sin embargo, dicha estabilidad es atribuida a la itria [1]. Inamura y colaboradores encontraron que la alúmina por si sola puede estabilizar la estructura cúbica y tetragonal de la Zirconia [4].

La zirconia es uno de los cerámicos avanzados más utilizados, por sus buenas propiedades mecánicas, estabilidad química y buenas propiedades térmicas [5]. Sus propiedades térmicas la colocan dentro de los cerámicos refractarios más utilizados en aplicaciones para barreras térmicas, el cerámico superior que se aplica en la superficie de alabes, aspas o cámaras de combustión de las turbinas aeroespaciales es generalmente zirconia (fase tetragonal) estabilizada con itria en un 6-8% peso (YSZ), sin embargo, a elevados ciclos térmicos esta capa comienza a sufrir desperfectos, uno de los principales es la formación de vanadatos y sulfatos de itrio provocando un cambio de fase de tetragonal a cubica, lo que causa fracturas y desprendimiento [6]. Uno de los principales retos en la industria de barreras térmicas es encontrar un material capaz de sustituir y mejorar las propiedades de la YSZ [7]. El objetivo trabajo que se presenta a continuación, es la síntesis y caracterización de un material alúmina-zirconia dopado con ceria para su posible aplicación en barreras térmicas.

Desarrollo experimental

Materiales y equipos

Todos los materiales se usaron como fueron recibidos, se utilizaron óxidos de zirconio (ZrO₂, Sigma Aldrich 99.9%), cerio (CeO₂, Sigma Aldrich 99.5%) y alfa alúmina (α -Al₂O₃) obtenida por medio del precursor formiato de aluminio[8], se empleó un molino de alta energía marca SPEX SamplePrep (Mixer/Mill8000), un difractómetro PANalytical (Empyrean), un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FT-IR RTA) marca Bruker (Alpha Platinum) y un microscopio electrónico de barrido marca Jeol (JSM-35C) con detector de EDS marca Bruker.

Método

Se tomaron los polvos de zirconia, alúmina y ceria en las siguientes proporciones: 40%, 54% y 6% mol respectivamente, se mezclaron en un mortero de ágata y se caracterizaron por difracción de rayos X, usando un barrido de 10 a 80° a un paso de 4°/min, la caracterización por espectroscopia Infrarroja se realizó mediante 24 barridos desde 4000 a 400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} , posteriormente los polvos mezclados se colocaron en un vial de nailon y bolas de zirconia en relación 1:10 en peso (Peso de los polvos respecto al peso de las bolas), para posteriormente ser procesados en un molino de alta energía durante 6 horas, después de la molienda se caracterizó por DRX y FT-IR utilizando los mismos parámetros mencionados anteriormente para ambas técnicas, consecutivamente se les dio un tratamiento térmico a 800°C por una hora con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Después del tratamiento térmico, los polvos se caracterizaron nuevamente por medio de las técnicas de DRX, FT-IR, microscopía electrónica de barrido (MEB) y se le realizó un microanálisis elemental y semi-cuantitativo por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Resultados

Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

En la figura 1 a) se observan los espectros de infrarrojo para los polvos mezclados, se puede notar una banda con un máximo de absorción en 1298 cm^{-1} , esta banda es atribuida al enlace de estiramiento Ce-O [9], a 573 cm^{-1} se observa una banda perteneciente al AlO_6 de la alúmina[10], a 637 y 439 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a la zirconia monoclinica y a 740 y 421 cm^{-1} se observan las bandas, que pertenecen a la zirconia en fase cúbica [11]. En los polvos obtenidos después de la molienda, se observan bandas en las regiones de 3500-2800 cm^{-1} y 1700-1400 cm^{-1} estas zonas son muy características de vibraciones de grupos funcionales de compuestos orgánicos, estos pudieron ser aportados por el desgaste del vial de nailon, las bandas encontradas pertenecen al enlace N-H (3282 cm^{-1}), las vibraciones asimétricas y simétricas (2925 y 2857 cm^{-1}) del metileno (CH_2), una banda a 1690 cm^{-1} perteneciente al estiramiento del grupo C=O y una más a 1541 cm^{-1} perteneciente al enlace C-N, estas bandas desaparecen después del tratamiento térmico a 800°C, como puede observarse en su espectro correspondiente. La figura 1 b) muestra un acercamiento de la zona de 1250-400 cm^{-1} (zona punteada en figura 1^a), en esta zona se encuentran distintas bandas pertenecientes a los siguientes enlaces: vibración simétrica del enlace Si-O (1160 cm^{-1}), vibración simétrica del enlace Si-O-Si (1126 y 1160 cm^{-1}), vibración asimétrica del enlace Si-O-Al (960 cm^{-1}), vibraciones correspondiente al aluminio tetraédrico (897 y 837 cm^{-1}), vibraciones correspondientes a la zirconia tetragonal (724, 542, 455 y 419 cm^{-1}), vibración simétrica del enlace Si-O-Al (692 cm^{-1}), vibración de estiramiento del enlace Al-O (639 cm^{-1}) y a 573 cm^{-1} se encuentra una vibración correspondiente al aluminio octaédrico [10-14].

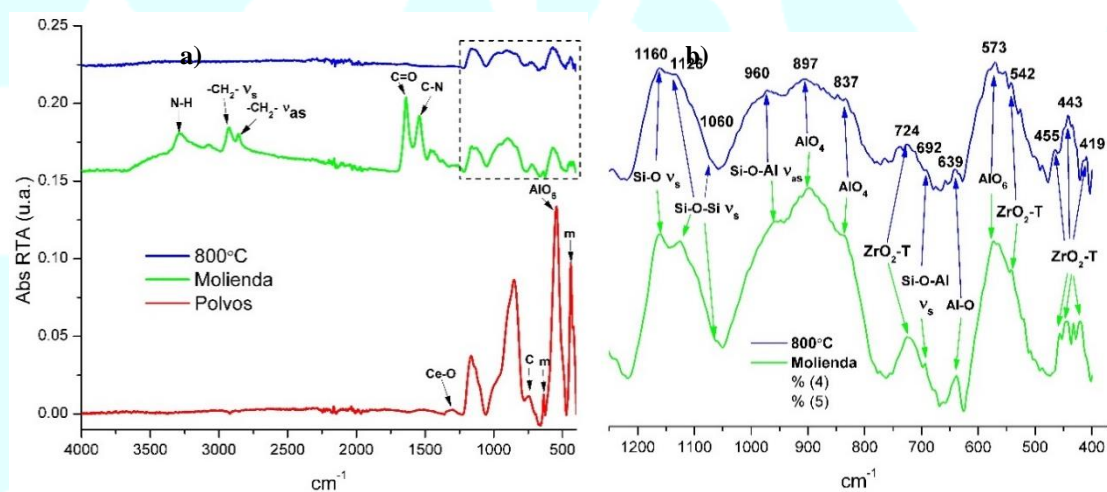


Figura 1. A) Espectros de infrarrojo para los polvos mezclados, después de molienda y después del tratamiento térmico a 800°C desde la región de 4000 a 400 cm^{-1} . B) Acercamiento a 1250-400 cm^{-1} . (m) zirconia monoclinica, (t) zirconia tetragonal y © zirconia cúbica.

Química de Materiales(QMAT)

Difracción de rayos X

El patrón de difracción de cada uno de los polvos puede observarse en la figura 2, cada fase identificada fue comparada con su correspondiente tarjeta cristalográfica de la base de datos ICDD versión PDF-2. Para los polvos mezclados sin ningún tratamiento, se identificó la fase fluorita de la ceria (tarjeta 01-075-7749), sus principales reflexiones se encuentran en 28.59° (111), 33.12° (200), 47.48° (202), 56.77° (311), zirconia en fase monoclinica (tarjeta 00-007-03-43) con reflexiones más intensas en 17.35° (100), 24.06° (001), 28.13° ($11\bar{1}$), 31.33° (111) y 47.93° (202), zirconia en fase cúbica con reflexiones en 30° (111), 50.02° (202), 60.04° (311) y 62.46° (222), además de la fase alfa de la alúmina (tarjeta 01-071-1241) con reflexiones en 25.49° (110), 35.17° (211), 37.81° ($10\bar{1}$), 43.43° (210), 52.55° (202) y 66.53° (310).

Los difractogramas obtenidos de los polvos después de molienda y después del tratamiento térmico (figura 2), presentan un patrón muy similar, además, puede observarse que la zirconia que presenta una estructura cúbica y monoclinica, sufre un cambio de fase a tetragonal, y la presencia de la estructura fluorita de la ceria ya no es detectable. Lo anterior se le atribuye a la sustitución de los átomos de cerio en la celda unitaria de la estructura tetragonal (sustitución sólida), en el difractograma de la zirconia tetragonal se observa un desplazamiento de las reflexiones respecto a su tarjeta cristalográfica (01-070-7358), lo que conlleva a un cambio en su parámetro de red. Los picos más intensos de la fase tetragonal se encuentran en 30.09° (101), 35.11° (110), 50.15° (112) y 59.85° (211). Además de la fase tetragonal, se encontró la formación de un aluminosilicato (Al_2SiO_5), este probablemente fue obtenido por una contaminación con óxido de silicio en la muestra.

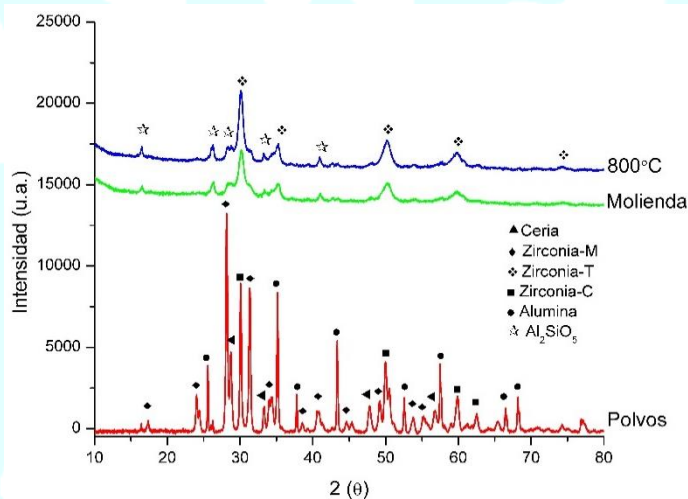


Figura 2. Difractogramas de los polvos mezclados, después de la molienda y después del tratamiento térmico a 800°C .

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Dentro de la caracterización por MEB a la muestra de polvos de tratamiento térmico también se realizó un microanálisis por EDS para conocer la composición de la muestra, estos se puede observar en la figura 3 a) y b), este análisis se realizó en un campo a $2500\times$, la zona muestra la presencia de aluminio, silicio, cerio, zirconio y oxígeno puesto que se encuentran en forma de óxidos. La figura 3 c) y d) muestran una microfotografía de una zona de la muestra a $5000\times$ y $10,000\times$ magnificaciones respectivamente, en las imágenes se puede observar que las partículas tienen distintas morfologías, se observan estructuras con formas semi-esféricas y formas de aguja con dimensiones menores a $1\ \mu\text{m}$. Las dos distintas morfologías se pueden atribuir a la formación de dos fases zirconia tetragonal y el aluminosilicato.

Química de Materiales(QMAT)

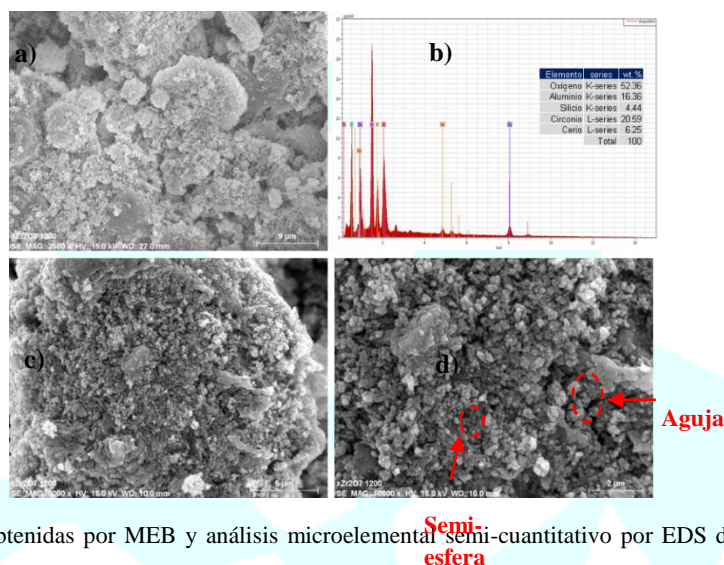


Figura 3. Micrografías obtenidas por MEB y análisis microelemental semi-cuantitativo por EDS de la muestra tratada térmicamente a 800°C.

Conclusiones

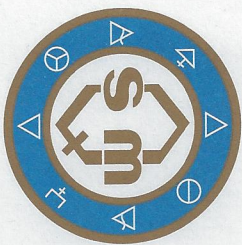
De acuerdo a los resultados obtenidos por FT-IR y DRX se confirma la presencia de zirconia en fase tetragonal, en los polvos sometidos a molienda mecánica de alta energía, en el espectro de FT-IR se presentaron las principales bandas de dicha fase, y en los resultados de DRX se confirmó la presencia de esta fase y una fase secundaria perteneciente a un silicato de aluminio, además se observó una pérdida de la fase fluorita después del proceso de molienda, es posible que se presente una sustitución sólida dentro de la red cristalina de la zirconia por parte de los átomos de cerio, mecanismo que no ocurre en la estructura de la alúmina, Huang y colaboradores realizaron un estudio teórico-experimental en el que determinaron que la solubilidad de la alúmina en la zirconia es prácticamente nula [15], esto indica que los átomos de aluminio no pueden sustituir un átomo de zirconio o bien, ocupar un espacio intersticial y provocar una modificación en los parámetros de celda.

Referencias

- [1] Gao, L., Liu, Q., Hong, J. S., Miyamoto, H., De La Torre, S. D., Kakitsuji, A., & Thompson, D. P. (1998). Phase transformation in the $Al_2O_3-ZrO_2$ system. *Journal of materials science*, 33(6), 1399-1403.
- [2] A. M. ALPER, in *Science of ceramics*, Vol. 3, edited by G. H. Stewart (Academic Press, London, 1967) p. 339.
- [3] G. GEVALES, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 45 (1968) 216.
- [4] S. INAMURA, H. MIYAMOTO, Y. IMAIDA, M. TAKAGAWA, K. HIROTA and O. YAMAGUCHI, *J. Mater.Sci.* 29 (1994) 4913.
- [5] Nettleship, I., & Stevens, R. (1987). Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—a review. *International journal of high technology ceramics*, 3(1), 1-32.
- [6] Guo, L., Guo, H., Peng, H., & Gong, S. (2014). Thermophysical properties of Yb_2O_3 doped $Gd_2Zr_2O_7$ and thermal cycling durability of $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(5), 1255-1263.
- [7] Pitek, F. M., & Levi, C. G. (2007). Opportunities for TBCs in the $ZrO_2-YO_{1.5}-TaO_{2.5}$ system. *Surface and Coatings Technology*, 201(12), 6044-6050.
- [8] López, S. R., Rodríguez, J. S., & Sueyoshi, S. S. (2006). Low-temperature formation of alpha alumina powders via metal organic synthesis. *Azo J. of Materials Online*, 2.

Química de Materiales(QMAT)

- [9] Beg, S., & Haneef, S. (2010). Phase transition in ceria alumina. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84(13), 2217-2224.
- [10] Roy, D., Bagchi, B., Bhattacharya, A., Das, S., & Nandy, P. (2014). A Comparative Study of Densification of Sol-Gel-Derived Nano-Mullite due to the Influence of Iron, Nickel and Copper Ions. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11(6), 1054-1060.
- [11] Phillippi, C. M., & Mazdiyasi, K. S. (1971). Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(5), 254-258.
- [12] Yi, L., Liu, X. Q., & Chen, X. M. (2014). Crystal Structure and Infrared Reflection Spectra of $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ (Ln= La, Nd, Sm) Microwave Dielectric Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
- [13] López, S. Y. R., & Rodríguez, J. S. (2015). Microstructural characterization of sanitaryware by infrared and Raman spectroscopy, the role of vitreous matrix on properties. *Journal of Ceramic Processing Research*, 16(1), 162-168.
- [14] Ranjbar, M., Yousefi, M., Lahooti, M., & Malekzadeh, A. (2012). Preparation and characterization of tetragonal Zirconium Oxide Nanocrystals from Isophthalic Acid-Zirconium (IV) nanocomposite as a new precursor. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 191-196.
- [15] Huang, S., Li, L., Vleugel, J., Biesi, O. V. D., & WAN, P. (2004). Thermodynamic Assessment and Microstructure of the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System.



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

“La química nos une”

otorga la presente

Constancia

Efrén Amador Hinojos-Márquez, Manuela Alejandra Zalapa-Garibay, Ana María Arizmendi-Morquecho y

Simón Yobanny Reyes-López

por su participación presentando el Trabajo Estudiantil en Modalidad Cartel titulado

Obtención de α - Al_2O_3 - ZrO_2 tetragonal dopada con CeO_2 por medio de molienda mecánica.

QMAT-E4-C

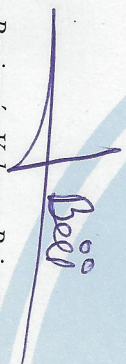
en el marco de las actividades del

50° Congreso Mexicano de Química y

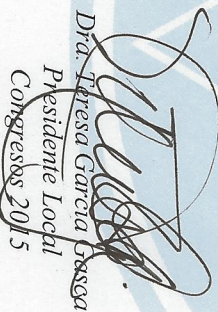
34° Congreso Nacional de Educación Química

Querétaro, 2015

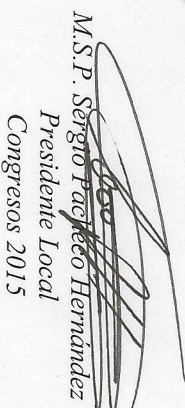
7 al 10 de octubre de 2015


Dr. Benjamin Velasco Bejarano

Presidente Nacional Electo
Sociedad Química de México, A.C.


Dra. Teresa García Basso

Presidente Local
Congresos 2015


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández

Presidente Local
Congresos 2015