



---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“Obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio estabilizados con calcio mediante el proceso de aspersión pirolítica”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

---

**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

---

**PRESENTA**

**HILDA ESPERANZA ESPARZA PONCE**

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE  
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES  
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO  
DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 965032.**

**Chihuahua, Chih. 10 de Octubre de 2003**

## INDICE

<i>Índice</i>	<i>i</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>v</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>x</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>xi</i>
<i>Resumen</i>	<i>1</i>
<i>I.- Introducción</i>	<i>3</i>
<i>II.- Antecedentes y estado actual de la preparación de cerámicos</i>	<i>5</i>
<i>II.1. Generalidades</i>	<i>5</i>
<i>II.2.- Proceso de aspersión pirolítica</i>	<i>9</i>
<i>II.2.1. Tipos de Morfología a partir de la formación de gotas</i>	<i>11</i>
<i>II.2.2. Principios de evaporación de gota</i>	<i>12</i>
<i>II.3. Características de la solución precursora</i>	<i>13</i>
<i>II.3.1 Propiedades físicas de las sales de circonio</i>	<i>15</i>
<i>II.4. Obtención de partículas nanométricas</i>	<i>16</i>
<i>II.5.- Aspectos generales de la circonia</i>	<i>18</i>
<i>II.6. Propiedades de la circonia</i>	<i>19</i>
<i>II.6.a. Transformaciones de fase de la circonia estabilizada</i>	<i>22</i>

<i>II.7.- Estabilización</i>	24
<i>II.8. Agentes estabilizadores</i>	26
<i>II.9. Estructura cristalina</i>	28
<i>II.10. Procesamiento cerámico</i>	29
<i>II.11 Materiales en polvo para cerámicos finos</i>	31
<i>III.- Procedimiento Experimental</i>	32
<i>III.1. Sales precursoras</i>	32
<i>III.1.1. Preparación de las soluciones precursoras.</i>	33
<i>III.2. Sistemas de Aspersión Pirofítica.</i>	35
<i>III.3. Obtención de los polvos de <math>ZrO_2</math> estabilizados con calcio.</i>	38
<i>III.3.1. Medición de la temperatura en el horno.</i>	38
<i>III.3.2. Pruebas iniciales</i>	39
<i>III.3.3. Pruebas finales</i>	40
<i>III.4. Caracterización de los polvos y evaluación de las variables.</i>	42
<i>III.4.1. Determinación del tamaño promedio de partícula y correlación con las condiciones de preparación.</i>	42
<i>III.4.2. Difracción de rayos X</i>	42
<i>III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido</i>	44
<i>III.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	44
<i>IV.- Resultados y Discusión</i>	45
<i>IV.1. Caracterización de las sales precursoras</i>	45
<i>IV.1.1. Sales de circonio</i>	45
<i>IV. 1.1.1. Mecanismos de reacción para el acétil acetato de circonio.</i>	49
<i>IV.1.2. Sal de Calcio</i>	52
<i>IV.2. Preparación de polvos a partir de acetato de circonilo puro.</i>	54
<i>IV.2.1. Preparación de polvos a partir de acétil acetato de circonio puro.</i>	56

<i>IV.3. Polvos obtenidos a partir de acetil acetato de circonio y acetato de calcio</i>	57
<i>IV.3.1. Caracterización de las partículas dopadas mediante MEB</i>	58
<i>IV.4. Efecto del calentamiento de las soluciones en la concentración final de los polvos.</i>	59
<i>IV.5. Efecto del flujo de aire en el tamaño de gota.</i>	61
<i>IV. 6. Efecto de la concentración en el tamaño de partícula.</i>	62
<i>IV.7. Efecto del flujo de aire.</i>	63
<i>IV.7.1.a. En el tamaño promedio de partícula</i>	63
<i>IV.7.1.b. En la morfología.</i>	64
<i>IV.8. Determinación de planos mediante imágenes de alta resolución.</i>	66
<i>IV.9. Efecto de la temperatura en el tamaño promedio de partícula.</i>	67
<i>IV.9.1. Tamaño de cristales en función de la temperatura y el flujo de aire.</i>	67
<i>IV.10. Distribución de tamaño de partícula.</i>	70
<i>IV.11. Efecto del flujo y voltaje en la recuperación.</i>	72
<i>IV.11.1. Efecto del flujo.</i>	72
<i>IV.11.2. Efecto del voltaje.</i>	72
<i>IV.12. Efecto del voltaje en el tamaño de partícula</i>	73
<i>IV.13. Efecto de la temperatura en el porcentaje de recuperación.</i>	74
<i>IV. 14. Efecto de la concentración de la solución en la recuperación.</i>	75
<i>IV.15. Caracterización cristalográfica del material.</i>	76
<i>IV.15.1. Determinación de las fases.</i>	76
<i>IV.15.2. Determinación del tamaño de cristal.</i>	77
<i>IV.16. Caracterización mediante TEM</i>	78
<i>IV. 17. Medición de temperaturas dentro del horno.</i>	79
<i>IV. 18. Discusión</i>	81
<i>V.- Simulación del sistema de Aspersión</i>	87
<i>V.1. Objetivos de la simulación</i>	87

<i>V.2. Modelo del sistema de aspersión.</i>	88
<i>V.2.1. Ecuaciones Básicas de Conservación y Navier Stokes</i>	90
<i>V.3. Modelos de turbulencia</i>	92
<i>V.3.1. Modelos Reynolds Stresses Model (RSM)</i>	92
<i>V.3.2. Modelo de transporte de especies.</i>	93
<i>V.3.3. Modelos de fase discreta</i>	94
<i>V.3.3.1. Calentamiento de gotas y/o partículas</i>	94
<i>V.3.3.2. Vaporización.</i>	95
<i>V.3.3.3 Liberación del acetil acetato</i>	96
<i>V.3.3.4. Enfriamiento de la partícula</i>	97
<i>V.4. Solución de las ecuaciones del modelo</i>	97
<i>V.4. Solución de las ecuaciones</i>	97
<i>V.5. Interpretación de resultados</i>	99
<i>V.6. Implementación del modelo para la simulación usando FLUENT</i>	99
<i>V. 7. Elaboración de la Malla</i>	99
<i>V.8. Resultados Obtenidos de la simulación</i>	100
<i>VI.- Conclusiones y recomendaciones generales</i>	108
<i>VII.- Bibliografía</i>	111

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO II

- Figura II.1.1.- Esquema de un reactor de descomposición térmica en aerosol.*  
1) Gas1 portador o gases de reacción, 2) fuente precursora, 3) filtro colector y 4) Instrumentos de mediación para el aerosol. 7
- Figura II.1.2.- Fuentes de alimentación: a) esquema cuando la fuente de alimentación precursora es vapor y en el b) fuente de alimentación con aerosol , por lo tanto, en 1 la salida es vapor saturado y en 2 es un aerosol.* 8
- Figura II.3.- Representación esquemática de la formación de un producto en un proceso de aspersion pirolítica.* 8
- Figura II.7.1.- Diagrama de fases del sistema circonia y óxido de calcio* 26
- Figura II.9.1.- Estructuras cristalinas de la circonia.* 30

### CAPITULO III

- Figura III.1. Diagrama de Flujo general para la obtención de polvos cerámicos mediante Aspersión Piroclítica.* 34
- Figura III.2.1 Sistema de Aspersión Ultrasónico* 36
- Figura III.2.2. Sistema de Aspersión Neumático A* 37

<i>Figura III.2.3. Sistema de Aspersión Neumática B.</i>	38
<i>Figura III.3.1.1. Monitoreo de temperaturas</i>	39
<b>CAPITULO IV</b>	
<i>Figura IV.1.1.1. Análisis térmico gravimétrico de acetato de circonilo</i>	47
<i>Figura IV.1.1.2. Micrografía de la morfología del acetil acetonato de circonio</i>	47
<i>Figura IV.1.1.3. Análisis elemental mediante EDS.</i>	48
<i>Figura IV.1.1.4 Difractograma del acetil acetonato de circonio.</i>	49
<i>Figura IV.1.1.5. Análisis térmico gravimétrico de acetil acetonato de circonio.</i>	51
<i>Figura IV.1.2.1. Micrografía de la morfología del acetato de calcio, 2500x.</i>	52
<i>Figura IV.1.2.2. Espectro de energía dispersiva del acetato de calcio</i>	53
<i>Figura IV.1.2.3. Análisis térmico gravimétrico de acetato de calcio.</i>	54
<i>Figura IV.2.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) polvos iniciales 0.35 M y b) concentración 0.035M. obtenidos por aspersión pirolítica.</i>	55
<i>Figura IV.2.2. Patrón de rayos <math>\chi</math> de los polvos sin dopar.</i>	56
<i>Figura IV.2.1.1. Imágenes de partículas de circonia estabilizada con calcio.</i>	57

<i>Figura IV.3.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas esféricas</i>	58
<i>Figura IV.3.2. Espectro característico del análisis de energía dispersiva de partículas</i>	59
<i>Figura IV.3.1.1. Distribución de tamaño de partícula dopadas con calcio.</i>	60
<i>Figura IV.6.1. Efecto de la concentración en el tamaño de partícula promedio.</i>	63
<i>Figura IV.7.1.a.1 Efecto del flujo de aire en el tamaño de partícula promedio.</i>	64
<i>Figura IV.7.1.b.1. Microfotografía mediante TEM de partículas de circonia</i>	65
<i>Figura IV.8.1 Microfotografía de alta resolución mediante TEM</i>	66
<i>Figura IV.9.1. Efecto de la temperatura en el tamaño de partícula</i>	68
<i>Figura IV.9.1.1. Microfotográficas de Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	69
<i>Figura IV.10.1. Distribución de tamaño de partícula para 10 % V.</i>	71
<i>Figura IV.10.2. Distribución de tamaño de partícula para 50 % V.</i>	71
<i>Figura IV.11.1.1. Representación del porcentaje de recuperación con la variación del flujo de aire.</i>	73
<i>Figura IV.11.2.1. Representación del porcentaje de recuperación variando el voltaje.</i>	74



<i>Figura IV.13.1. Efecto de la temperatura en el porcentaje de recuperación.</i>	76
<i>Figura IV.14.1. Efecto de la composición en el porcentaje de recuperación</i>	77
<i>Figura IV.15.1.1. Patrón de difracción característico de CaSZ.</i>	78
<i>Figura IV.16.1. Patrón de difracción de electrones característico de partículas de CaSZ</i>	79
<i>Figura IV. 17.1 Perfil de temperaturas en el horno para 900 ° C (1173 ° K)</i>	80
<i>Figura IV.18.1. Representación esquemática de los mecanismos de formación de partículas de <math>ZrO_2</math>-CaO.</i>	84

## CAPITULO V

<i>Figura V.2.1. División del Sistema de Aspersión Neumática en subsistemas</i>	88
<i>Figura V.1.2. Subsistema que fue simulado</i>	89
<i>Figura V.5.3. Métodos a) segregado y b) método acoplado para la realización de iteraciones.</i>	98
<i>Figura V. 8.1 Contorno isométrico de la distribución de temperatura</i>	101

<i>Figura V. 8.2 Vectores de la magnitud de la velocidad en la entrada al reactor.</i>	101
<i>Figura V. 8.3 Contornos de las zonas donde se realiza la evaporación de agua.</i>	102
<i>Figura V. 8.4. Trayectoria de una partícula y sus diámetros.</i>	103
<i>Figura V. 8.5. Trayectoria donde se observa la formación de partículas de circonia.</i>	103
<i>Figura V. 8.6.. Contornos de la concentración de gotas.</i>	104
<i>Figura V. 8.7.. Contornos que representan en donde se lleva a cabo la descomposición de la sal</i>	104
<i>Figura V. 8.8. Cambios de temperatura de una partícula a lo largo de su trayectoria.</i>	105
<i>Figura V. 8.9. Tiempos de residencia de una partícula dentro del sistema</i>	106
<i>Figura V. 8.10. Vista general de los contornos de evaporación de agua.</i>	106
<i>Figura V. 8.11. Contornos que nos muestran en donde se quedan partículas dentro del sistema.</i>	107

## INDICE DE TABLAS

## CAPITULO II

<i>Tabla II.3.1. Propiedades de los compuestos precursores de óxido de zirconio</i>	15
<i>Tabla II.3.2.- Propiedades Físicas de los solventes más usados.</i>	16
<i>Tabla II.6.1. Coeficientes de difusión de oxígeno en <math>ZrO_2</math></i>	21

## CAPITULO III

<i>Tabla III.3.3.1. Evaluación de la temperatura.</i>	40
<i>Tabla III.3.3.2. Evaluación del efecto del voltaje.</i>	41
<i>Tabla III.3.3.3. Evaluación del flujo.</i>	41
<i>Tabla III.3.3.4. Evaluación de la concentración molar de las soluciones</i>	42

## CAPITULO IV

<i>Tabla IV.1.1.1. Análisis cuantitativo mediante ICP para el acetato de circonilo.</i>	46
<i>Tabla IV.5.1. Diámetro promedio de gota (<math>d</math>) diámetro crítico (<math>d_c</math>) diámetro máximo de la partícula esperado (<math>D</math>) y <math>\tau</math> tiempo de residencia, estimado de las gotas espreadas como función del flujo de aire <math>\varphi_a</math>.</i>	62
<i>Tabla IV.16.3.1. Calculo de las distancias interplanares a partir de los patrones de difracción de área selecta.</i>	78

## AGRADECIMIENTOS

**A mi esposo: Armando,**

Por todo el apoyo y comprensión que me brindo en la realización de mi tesis.

**A mis hijos: Armando, Hannia y Alondra**

Por el tiempo que me dieron, para la realización de este trabajo, sin haberlo deseado.

**A mis padres (Jesús y Esperanza):**

Por su apoyo, en los primeros  
Años de mi vida y los buenos  
Consejos para llegar a ser una  
Persona útil a la sociedad.

**A mis hermanos:**

**(Jesús, Bere, Lilia, Omar, Aída y Atzimba)**

Por su cariño y por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

*QUIERO AGRADECER AL CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS S.C., Y EN ESPECIAL A SU DIRECTOR GENERAL DR. DAVID RIOS JARA POR EL APOYO QUE ME BRINDO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.*

*AGRADEZCO AL DR. MARIO MIKI YOSHIDA POR SU COLABORACION PARA LLEVAR A BUEN TERMINO MI TESIS. AL DR. ARTURO KEER POR SU VALIOSO APOYO EN LA SIMULACION DEL PROCESO.*

*AL COMITÉ TUTORAL QUE ESTUVO INTEGRADO POR LOS DOCTORES: LUIS FUENTES COBAS, JAVIER VEGA, CARLOS HERNANDEZ C. Y FRANCISCO ESPINOSA, POR SUS OPORTUNAS OBSERVACIONES AL TRABAJO.*

*AL M.C. ARMANDO REYES R. POR SU COLABORACION EN LOS ANALISIS DE RAYOS X, AL M.C. DANIEL LARDIZABAL, EN LOS ANALISIS DE TGA-DTA. AL M.C. FRANCISCO PARAGUAY D. SU COLABORACIÓN EN MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION, AL M.C. OSCAR AYALA V., POR SU AYUDA EN LA DETERMINACION DE TAMAÑOS DE GOTA Y PARTICULA, AL ING. WILBER ANTUNEZ L. POR SU APOYO EN EL LABORATORIO Y AL ING. OMAR RODRÍGUEZ POR SU VALIOSA COLABORACIÓN EN LA SIMULACIÓN CON FLUENT.*

*Y TODOS AQUELLOS QUE NO APARECEN PERO QUE DE ALGUNA FORMA COLABORARON PARA QUE ESTE TRABAJO SE PUDIERA REALIZAR.*

*MUCHAS GRACIAS*

## RESUMEN

*Los cerámicos avanzados están siendo utilizados ampliamente por los países que están a la vanguardia en tecnología, ya que ofrecen grandes beneficios técnicos. Sin embargo, las aplicaciones de algunos de estos materiales demandan el uso de polvos de orden nanométrico, por lo que se requiere un estricto control en el procesamiento para su obtención.*

*En esta tesis doctoral se realizó una investigación sobre los métodos de obtención y caracterización de polvos nanométricos de óxido de circonio estabilizados con calcio. Se estableció una metodología original para la obtención de partículas nanométricas y de morfología homogénea, a partir de sales de circonio y de calcio solubles en agua y etanol, mediante el proceso de Aspersión Piroclítica. Simultáneamente se ha estudiado el proceso llevando a cabo la simulación de la parte más importante del mismo, para determinar cuál era el comportamiento del flujo y el producto obtenido dentro del sistema, utilizando el programa Fluent.*

*En el proceso de Aspersión Piroclítica se optimizaron las condiciones de operación del sistema utilizado, se determinaron los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante este proceso, con esto se pretende contribuir al mejoramiento del procesamiento cerámico, disminuyendo el tiempo de obtención de polvos ya que se trata de una técnica sencilla, con posibilidad de escalamiento industrial y relativamente barata. Este proceso permite obtener materiales homogéneos, aún cuando se tenga una variedad de especies en la solución, además de reducir el tiempo de procesamiento, se puede controlar la forma y el tamaño de la partícula, variando la concentración de la solución. Si se hace una*

comparación con el tiempo que se requiere para obtener los polvos por el método tradicional, en el cual se requieren varios días, para realizar los procesos de molienda, homogeneización y calcinación de los polvos, para llegar a su estabilización, esta técnica nos permite reducir ese tiempo.

Se investigaron los factores que afectan el proceso (concentración, flujo de aire, temperatura, voltaje) y el efecto en la estructura obtenida.

El flujo de aire y la concentración de la solución fueron controlados obteniendo polvos nanométricos con tamaños de partícula desde 20 hasta 650 nm en forma esférica de óxido de circonio puro y estabilizados con calcio en un solo paso, a partir de acetato de circonio, acetil acetato de circonio y acetato de calcio. A una temperatura adecuada, en los análisis estructurales realizados mediante difracción de rayos  $x$  y microscopía electrónica de transmisión, se detectaron dos estructuras cristalinas, cúbica y tetragonal (aproximadamente 5 % en peso), además se observó que la composición de los polvos obtenidos, sin calentamiento (solución precursora), mantenía la relación estequiométrica de 0.86 de circonio y 0.14 de óxido de calcio en fracción molar. Mientras que los polvos que fueron obtenidos con calentamiento de la solución precursora tuvieron pérdidas considerables de calcio.

En la simulación de la zona de aspersión y entrada al horno, se aprecia la trayectoria de las partículas, la distribución de la temperatura en el horno, la magnitud de los vectores de velocidad, así como la concentración de las gotas y trayectoria que sigue una sola partícula.

## I. INTRODUCCION

*Muchos de los materiales cerámicos de circonia que actualmente se encuentran en investigación estarán disponibles para su uso industrial en un período muy corto, ya que ofrecen grandes beneficios de durabilidad, resistencia a ataques químicos y alta resistencia mecánica. Los procesos utilizados para obtener estos materiales prometen aumentar su eficiencia, reducir el consumo de energía, obtener materiales de mayor confiabilidad y mayor tiempo de vida útil; estos beneficios elevan la capacidad industrial de todas las naciones, sobre todo en un mundo tan globalizado.*

*Los materiales en general se dividen en tres grandes grupos que son cerámicos, metales y polímeros. Los materiales cerámicos se dividen a su vez en dos grupos tradicionales y avanzados. En las últimas dos décadas los materiales cerámicos avanzados han llamado la atención de científicos y tecnólogos, aplicándolos en un principio a las necesidades militares durante la guerra fría. Mientras que los cerámicos tradicionales tales como el vidrio, la porcelana, el cemento y los materiales para la construcción han sido usados extensivamente por siglos. Los cerámicos avanzados ofrecen posibilidades técnicas inmejorables, debido a sus propiedades mecánicas, electrónicas, químicas, ópticas y de alta temperatura, superiores a las que ofrecen los cerámicos tradicionales. Por citar algunos ejemplos se han fabricado partes de motores para automóvil, tijeras, puntas esféricas para bolígrafos, soportes para diferentes herramientas, fibras, sustratos para convertidores catalíticos y una gran variedad de materiales refractarios para la industria.*

*En los últimos veinte años los materiales de óxido de circonio han despertado gran interés por sus numerosas e importantes aplicaciones, tales como electrolitos sólidos en sensores de oxígeno, celdas de combustible, medios de molienda de alta densidad, dados de*



extrusión en caliente, membranas en celdas de combustible tijeras y cuchillos, entre otras. Esto provoca una revolución de técnicas y métodos con propósitos comunes, como el de obtener materias primas (polvos) con características químicas, morfológicas y de tamaño considerablemente pequeño, para que en el proceso de sinterización el crecimiento de los cristales no se incremente considerablemente y se logren materiales con tamaños de cristal de orden nanométrico y por consiguiente de elevada densidad. Un método que promete grandes ventajas es el proceso de aspersión pirolítica ya que permite obtener materiales homogéneos, aún cuando se tenga una variedad de especies en la solución, además de reducir el tiempo de procesamiento, controlando forma y tamaño de la partícula variando la concentración de la solución.

El proceso de aspersión pirolítica tiene la ventaja de obtener en un solo paso, polvos nanométricos estabilizados de forma esférica con una adecuada distribución de tamaño de partícula y con un mejor control de la composición y homogeneidad de los productos. La principal desventaja que se tienen el proceso es que se tiene un bajo porcentaje de recuperación, además de la producción de partículas ahuecadas y porosas.

Con la obtención de polvos a través de esta técnica, es posible la fabricación de productos cerámicos para diferentes aplicaciones, ya que se pueden obtener con diferente morfología y estructura cristalina de la circonia, dependiendo de la composición y temperatura empleadas.

En el capítulo V se hace una simulación de un subsistema, para observar cual es el comportamiento del flujo y en donde se llevan a cabo los procesos de descomposición de las sales y formación de las partículas nanométricas, lo cual permitirá en el futuro cambiar condiciones de flujo, temperatura y concertación de la solución y observar cual seria el comportamiento al cambiar sistemáticamente estas variables.

## II. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA PREPARACION DE CERAMICOS

*En este capítulo se darán a conocer las antecedentes para la obtención de polvos nanométricos de óxido de circonio, mencionando los últimos trabajos que se han realizado para obtenerlos, mediante la técnica de aspersión pirolítica, las propiedades y características del óxido de circonio. Así como otras técnicas que se utilizan para obtener estos materiales.*

### II.1. Generalidades

*En la actualidad el procesamiento de materiales en fase gaseosa[1] juega un papel importante en la producción de un gran número de polvos cerámicos. En estos procesos se incluyen la obtención de óxido de titanio, carburo negro, óxido de cinc y sílice. La producción total anual de estos materiales es de alrededor de 2 millones de toneladas en el mundo. Los procesos físicos involucrados en la síntesis en fase gaseosa son típicos de los involucrados en la síntesis a partir de una solución (cinética de reacción química, transferencia de masa, nucleación, coagulación y condensación). Desde que se inició el desarrollo de los materiales cerámicos, se han mejorado los procesos de obtención de polvos, así como el desarrollo de nuevas técnicas y métodos para la síntesis de materiales, buscando polvos de alta pureza y sin aglomerados, polvos submicrónicos con una distribución de tamaño cerrada. Los métodos de síntesis de fase gaseosa ofrecen numerosos beneficios para la producción de polvos cerámicos, algunos de estos son:*

- (1) Formación directa de partículas.
- (2) Formación de óxidos complejos.
- (3) Mezcla íntima de los componentes.
- (4) Alta pureza en el producto.
- (5) Control en la distribución de tamaño.
- (6) Pérdidas mínimas de material.

Las desventajas en la síntesis de fase gaseosa son la complejidad del proceso y su control, así como la carencia de un completo entendimiento de la relación entre los procesos físicos involucrados y su impacto en la morfología de los polvos resultantes. Las técnicas de síntesis de polvos en fase gaseosa incluyen una descomposición térmica del precursor en aerosol y del precursor en vapor, procesamiento de plasma térmico, procesamiento de descarga incandescente, expansión rápida de las soluciones de fluidos supercríticos, calentamiento con láser y métodos de evaporación haz - electrón.

El término "descomposición térmica" describe los procesos en los cuales la producción de polvos resulta de la descomposición conducida térmicamente y/o una reacción del material precursor. Estos materiales pueden ser introducidos al reactor como un aerosol o en forma de vapor. Los procesos en los cuales se usa un generador de aerosol son conocidos mediante una variedad de términos como: aspersión pirolítica, aspersión por tostación (roasting), descomposición evaporativa y descomposición en aerosol, por nombrar algunos. En la figura II.1.1 se muestra el esquema de un aparato de descomposición térmica genérico y en la figura II.1.2 las fuentes generadoras del aerosol respectivamente; el gas de arrastre fluye a través del generador de aerosol, arrastrando al material

precursor dentro del reactor que se encuentra en el interior de un horno. La elección del gas de arrastre depende si el gas va a estar o no involucrado en la reacción de descomposición del material precursor. El generador de aerosol usado puede ser un atomizador, un generador ultrasónico, un nebulizador o una pistola de aspersión. El único requerimiento es que el material precursor sea formado en un aerosol que pueda ser arrastrado al interior del reactor, la técnica elegida afecta la distribución de tamaño final y la concentración del polvo producido. El aerosol puede ser colectado a la salida del reactor en un filtro (esto normalmente se hace a nivel laboratorio).

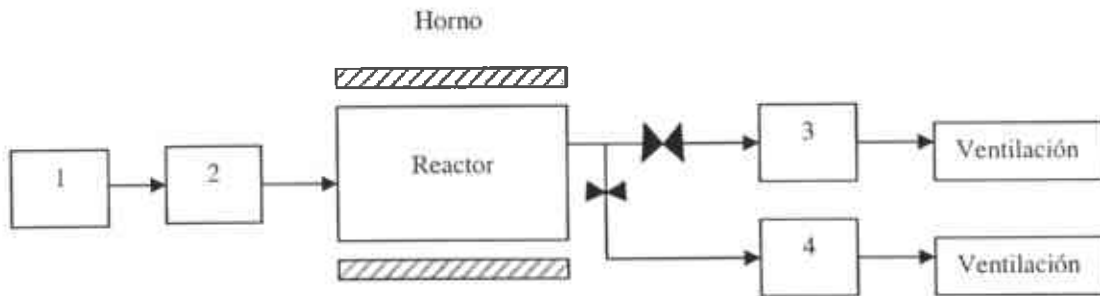


Figura II.1.1. Esquema de un reactor de descomposición térmica en aerosol. 1) Gas portador o gases de reacción, 2) fuente precursora (generador de aerosol), 3) filtro colector y 4) Instrumentos de medición para el aerosol [1].

Las soluciones de los materiales precursores son especies iónicas, especies moleculares o una suspensión de un polvo precursor, estas se convertirán en el producto cerámico deseado a través de los siguientes pasos: (1) formación de un aerosol precursor inicial; (2) evaporación del solvente, (3) precipitación del soluto, (4) la descomposición térmica del soluto y (5) la formación del polvo cerámico dentro del reactor, las etapas de difusión de reactantes, reacción química, difusión de productos, se pueden observar en la

figura II.1.3. Como se sabe, la naturaleza del aerosol precursor inicial (distribución de tamaño y concentración) es determinada mediante el generador de aerosol seleccionado y afecta la producción de aerosol en la salida. La concentración de la solución precursora afecta el tamaño de las partículas producidas, dado que las partículas que no reaccionan (secas) pueden ser mayores al tamaño determinado por la concentración de la solución.

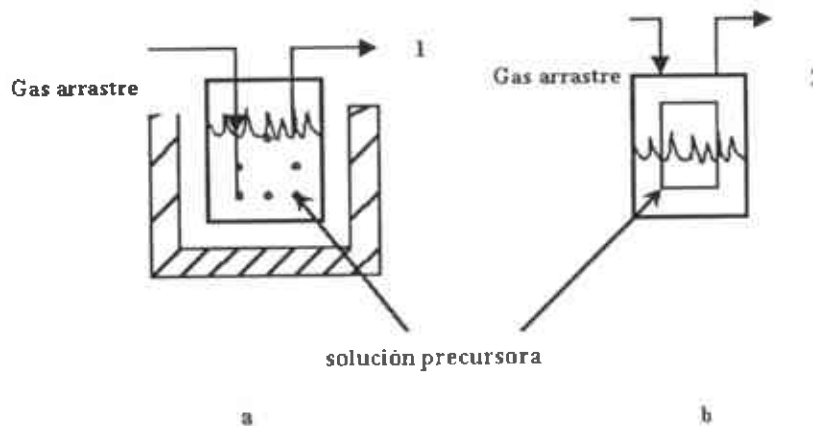


Fig.II.1.2. Fuentes de alimentación: a) muestra el esquema cuando la fuente de alimentación precursora es vapor y en el b) una fuente de alimentación con aerosol, por lo tanto, en 1 la salida es vapor saturado y en 2 es un aerosol.

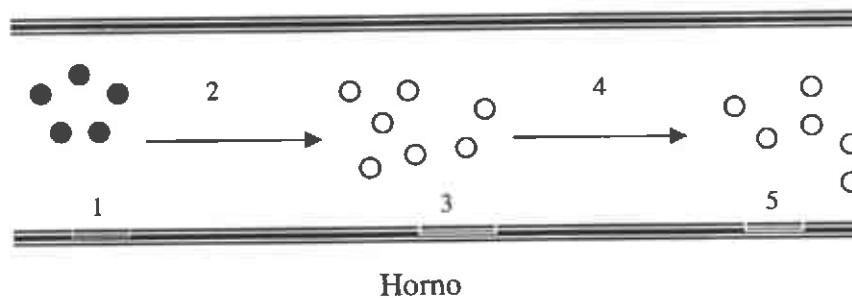


Fig.II.1.3. Representación esquemática de la formación de un producto en un proceso de aspersión pirolítica.

## II.2.- Proceso de aspersión pirolítica

*El proceso de Aspersión Piroclítica es una técnica empleada para la elaboración de polvos ultra finos como óxidos o compositos metálicos, con propiedades superconductoras, dieléctricas o piezoeléctricas[2-5] y para la obtención de películas delgadas con diferentes composiciones[6-7]. Este proceso se lleva a cabo cuando una solución química, generalmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado, es atomizada y rociada mediante una cabeza atomizadora o pulverizadora, sobre un substrato o colector de polvos. Cada gota de rocío llega al colector efectuándose una reacción química pirolítica formando un cristal o cúmulos cristalinos del producto, cuando se alcanza la temperatura de cristalización. El substrato o colector, proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguida por una sinterización y recristalización del grupo de cristales. Los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan al material formado.*

*Cuando una solución es atomizada, la solución generalmente acuosa es transformada en gotas finas usando un dispositivo de rocío y un gas portador, el cual puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica. Los solventes líquidos usados para formar la solución sirven para llevar a los agentes reactivos y distribuirlos uniformemente sobre el área del sustrato o recipiente de recolección durante el proceso. El fenómeno más importante en la técnica de Aspersión Piroclítica es la pulverización de la solución, es decir, la transformación de ésta en gotas pequeñas por medio de una acción cortante que puede ser producida mediante un chorro de gas comprimido (sistema*

neumático) o mediante un aspersor ultrasónico, donde el haz es elevado y dirigido hacia una interfase gas-líquido formándose un geiser, constituido por un conjunto de gotas de tamaño relativamente elevado, resultado de la cavitación gas-líquido de las vibraciones engendradas sobre la superficie del líquido.

La longitud de onda de las vibraciones es función de la frecuencia del ultrasonido y de las características del líquido irradiado, por consiguiente:

$$\lambda = [(2\pi T / (\rho N^2))]^{1/3}$$

Donde:

$T$  = Tensión superficial del líquido.

$\rho$  = Densidad del líquido.

$N$  = Frecuencia ultrasónica.

$\lambda$  = Longitud de onda de la vibración.

Cuando la amplitud de las vibraciones alcanza un valor de  $\lambda/2$ , se tiene el diámetro promedio y se ha expresado mediante cualquiera de las siguientes ecuaciones[8,9,10]:

$$d = [(\pi T / (4\rho N^2))]^{1/3}$$

$$d = 0.34 [(8\pi T / (\rho N^2))]^{1/3}$$

Para que se lleve a cabo una reacción pirolítica es necesario que después de la pulverización el aerosol sea dirigido hacia un substrato o colector caliente, donde se forme el material deseado, a través de una reacción pirolítica. Bajo condiciones ideales, a medida que las gotas se aproximan al substrato o colector caliente, los solventes usados tienden a vaporizarse dejando únicamente los compuestos no volátiles.

### II.2.1. Tipos de morfología a partir de la formación de gotas

El amplio rango de morfologías obtenidas en las partículas a partir de diferentes soluciones, puede ser explicado mediante las diferencias en la saturación relativa de las soluciones 1 M. [11] Estrictamente hablando, nosotros compararíamos las supersaturaciones relativas para las soluciones secadas rápidamente, pero estos valores no pueden ser determinados para las condiciones de aspersión pirolítica. Sin embargo, el grado de saturación de la solución de las sales puede ser usado para comparar la habilidad de las sales a ser concentradas antes de la precipitación. Si una gota de solución de concentración  $C_0$  y tamaño con diámetro  $D_0$  únicamente sufre evaporación durante el estado inicial de la aspersión pirolítica, entonces la gota original se contraerá a un diámetro de  $D_s$ , cuando la supersaturación de la sal sea  $C_s$  (Sin embargo, usando la concentración de saturación de equilibrio, en su lugar) y precipita. Cuando la gota inicial se contrae volumétricamente, el tamaño puede ser calculado de:

$$D_s/D_0 = (C_0/C_s)^{1/3}$$

Las definiciones de  $D_s$ ,  $D_0$ ,  $C_s$  y  $C_0$ , se dieron anteriormente.



Este análisis se asume que la concentración de la sal en la gota es uniformemente distribuida durante la evaporación, lo cual es verdad cuando la velocidad de evaporación del solvente es lenta. Sin embargo, en el caso de la aspersión pirolítica o secado por aspersión, donde la velocidad de evaporación es alta como resultado de la alta temperatura y de los cortos tiempos de residencia, la sal precipita y forma una costra en la superficie tan pronto como la solución se supersatura. Después de la formación de la costra, alguna solución atrapada continua evaporándose, resultando en un incremento de la presión interna debida a los límites de permeabilidad de la sal precipitada. La consecuente explosión de la gota con sal resulta en una segunda generación de gotas más pequeñas y restos de la capa de la gota original. Esto lleva a la formación de partículas esféricas y a partículas ahuecadas.

### II.2.2. Principios de evaporación de gota

El criterio de estado de transición [12] está definido cuando las condiciones que determinan el final de un estado de evaporación y el comienzo de otro. El proceso de evaporación de gota es gobernado mediante las mismas leyes básicas (de transferencia de masa y calor) tanto si el gas circundante es aire o algún otro gas inerte o vapor. El proceso de evaporación puede ser dividido en cinco estados de acuerdo a lo propuesto por Dolinski e Ivanicki (1984), hay que tener en cuenta que algunos de estos estados tienen un tiempo de duración corto o en algunas ocasiones están ausentes. Primer estado evaporación y calentamiento inicial, segundo evaporación en casi equilibrio, tercera formación y crecimiento de la costra, cuarto ebullición y quinto secado de la partícula.

### II.3. Características de la solución precursora

Las soluciones precursoras que se usan en la elaboración de polvos nanométricos mediante el proceso de aspersión pirolítica son primordiales, ya que contribuyen en gran parte a la fijación de las condiciones en la reacción química. Para la elección de la solución precursora se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Compatibilidad solvente-soluto, o sea que, el solvente debe de ser capaz de provocar una disociación completa del soluto.
2. Estabilidad química de la solución preparada a temperatura ambiente y presión atmosférica.

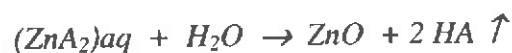
Además, para garantizar una descomposición eficiente de la solución, la temperatura de sublimación del compuesto precursor y de evaporación del solvente debe ser menor que la temperatura de reacción del proceso pirolítico, ya que este proceso se basa en la pirólisis de un compuesto disuelto en un solvente, y es necesario (por razones cinéticas), que el solvente sea capaz de disociar completamente al compuesto precursor y formar únicamente complejos hidratados del mismo [1].

El solvente más usado es el agua, ya que satisface las especificaciones requeridas para llegar a una disociación completa de los solutos, sin embargo los alcoholes son otro tipo de solventes que han sido usados más recientemente en el proceso de aspersión pirolítica con mezclas de agua ya que satisfacen en general las condiciones de disociación. La elección de uno u otro o una mezcla de ambos va a depender de la solubilidad del compuesto precursor y el solvente.

Las sustancias químicas[12-14] usadas en el proceso de Aspersión Piroclítica deben de ser solubles y proporcionar las especies necesarias para producir el material deseado, mediante una reacción química activada térmicamente. Los residuos de las sustancias químicas constituyentes y el solvente deben de ser volátiles a la temperatura de trabajo. Como ya se mencionó, el solvente que más se utiliza es el agua, que en el caso de los óxidos metálicos, actúa como el agente oxidante más conveniente. Se ha probado que con relaciones equivalentes de agua-alcohol se requieren temperaturas más bajas para llegar a la reacción pirolítica, ya que el calor de evaporación de los alcoholes es mucho menor que el del agua[12-14].

El proceso para óxidos metálicos consiste en disolver una sal metálica en agua y rociarla sobre un contenedor caliente. Algunos de los siguientes cloruros metálicos han sido usados para la obtención de óxidos:  $SnCl_4$  para  $SnO_2$ ,  $InCl_3$  para  $In_2O_3$ ,  $AlCl_3$  para  $Al_2O_3$ ,  $CoCl_3$  para  $Co_2O_3$  y  $ZnCl_2$  para  $ZnO$ . Normalmente para las soluciones acuosas de los cloruros anteriores, las concentraciones usadas están entre 0.01 a 0.1 M. La concentración óptima está en función de la química de la reacción, condiciones de flujo y de las propiedades finales requeridas.

Uno de los óxidos[15] que más se han obtenido mediante el proceso de aspersión pirolítica es el óxido de cinc, se ha obtenido mediante soluciones acuosas de sales de cinc (cloruros, nitratos y acetatos). Cuando alguno de ellos es rociado sobre un recolector caliente se lleva acabo la siguiente reacción térmica:



Donde A representa al anión.

Si el precursor no se descompone después de que se lleva a cabo la oxidación, una acumulación del anión se incorporará al producto final. Esta técnica se ha aplicado extensivamente en la elaboración de diferentes compuestos, que han sido usados en una gran variedad de dispositivos electrónicos tales como: electrodos para celdas fotoquímicas, sensores de gas y también, opto electrónicos.

### II.3.1 Propiedades físicas de las sales de circonio.

En la tabla II.3.1, se presentan algunas de las propiedades de las sales de oxicloriguro de circonio, acetil acetonato de circonio y acetato de calcio monohidratado, empleadas en este trabajo.

En la tabla II.3.2, se muestran algunas propiedades de los principales solventes que se utilizan en los procesos de aspersión pirolítica, en el caso del acetil acetonato, se tiene una mejor disolución de la sal en mezclas de agua y etanol.

Tabla II.3.1. Propiedades de los compuestos precursores de óxido de circonio [16].

Compuesto	Peso molecular Kg/Kg-mol	Estado físico	Densidad Kg/m <sup>3</sup>	Punto de descomposición °C	Solubilidad
Oxicloruro de circonio	322.25	sólido	1910	400*	Muy soluble en agua y etanol
Acetil Acetonato de Circonio	487.66	sólido	972.1	138	Muy soluble en agua. Miscible en etanol
Acetato de calcio Monohidratado	176.188	sólido	1500	150	Soluble en agua Ligeramente sol. Etanol

\*TEMPERATURA DE FUSION.

Tabla II.3.2.- Propiedades físicas de los solventes más usados[17].

Propiedades físicas	agua	metanol	etanol
Formúla	$H_2O$	$CH_3-OH$	$CH_3-CH_2-OH$
Peso molecular (g/g-mol)	18	32.04	46.07
Estado Físico (300 ° K)	Líquido incoloro, volátil	Líquido incoloro, volátil y flamable	Líquido incoloro, volátil y flamable
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1 a 25 °C	0.791 entre 4 y 20° C	0.791 entre 4 y 20° C
Cte. Dieléctrica	80 a 25 °C	32.6 a 25 °C	24.3 a 25 °C
Punto de fusión	0 °C	-97.8 °C	-117.3 °C

#### II.4. Obtención de partículas nanométricas.

*Las partículas de tamaño nanométrico[18] con propiedades únicas tales como alta reactividad, baja temperatura de sinterización y súper plasticidad, han sido obtenidas mediante diferentes métodos como son: aspersion pirolítica, condensación de gas inerte, método por inmersión química, descarga plasmática, síntesis de plasma por microondas y el proceso de Gleiter de dos pasos. Dentro de todos estos métodos, la aspersion pirolítica es un método atractivo para la preparación de partículas de tamaño nanométrico, por la velocidad de producción, operación continua y uso de aparatos simples.*

*Las partículas producidas mediante aspersion pirolítica son más uniformes en tamaño y en composición que las producidas mediante otras técnicas, por la reacción a micro escala con una gota y la ausencia de un proceso de molienda. Adicionalmente,*

materiales multicomponentes son fácilmente hechos mediante aspersión pirolítica, donde cada gota contiene precursores en la misma estequiometría como es deseado en el producto.

Se han producido diferentes materiales a partir de la técnica de aspersión pirolítica, M. Vallet-Regí y colaboradores[18], produjeron partículas finas de alúmina mediante un aspersor ultrasónico a partir de soluciones acuosas de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  con concentración molar de 0.1 y  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  con concentración de 0.05 M, los datos de difracción de rayos  $x$  para los polvos producidos a 400 y 900°C a partir del cloruro y nitrato de aluminio muestran un material amorfo y la morfología obtenida en todos los casos es de partículas esféricas con diámetros desde 0.1 a 2  $\mu m$ .

Yun Chan Kang y colaboradores[19] obtuvieron partículas nanométricas de óxido de cinc a partir de soluciones de acetato de cinc, mediante el método FEAG (filter expansion aerosol generator). La desventaja en la preparación de partículas ultra finas por este proceso es la difícil recuperación debida a la baja presión en la cámara.

Los materiales nanocristalinos son materiales [20] novedosos que contienen cristales ultra finos procesados mediante refinamiento extremo para incrementar la relación de límites elásticos de grano a grano del cristal. La literatura no reporta trabajos realizados para obtención de polvos finos de circonia estabilizada con calcio mediante la técnica de Aspersión Piroclítica. Seo Yong Cho y sus colaboradores[21], Zhang y Messing [22] han preparado polvos de circonia sin estabilizar mediante el proceso de aspersión pirolítica con varios compuestos fuente de circonio. En la preparación de polvos para los experimentos preliminares, los polvos obtenidos de  $ZrO(CH_3COO)_2$  tienen buena morfología sin fragmentos que presentan otros compuestos como el  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ .

## II.5.- Aspectos generales de la circonia

En el planeta[23] se tienen muchos minerales naturales que se usan como materiales cerámicos, pero la mayoría se usan en la rama de la cerámica tradicional y pocos de estos minerales son materiales cerámicos útiles para aplicaciones estructurales, algunos de los materiales que se usan como cerámicos estructurales son los siguientes: Alúmina, berilia y la circonia, estos materiales son seleccionados para aplicaciones de soporte de carga por su resistencia a altas temperaturas, a los medios corrosivos y a la abrasión, además de poseer alta dureza y propiedades de aislantes eléctricos y térmicos.

Los materiales basados en óxido de circonio[24] se han empleado como refractarios, contenedores para el sinterizado de cerámicos electrónicos, abrasivos, elementos piezoeléctricos, elementos de calefacción para hornos, de alta temperatura, crisoles y boquillas para la producción de aceros por colada continua, recubrimientos térmicos, fibras cerámicas, herramientas de corte, sensores de oxígeno y en la sustitución de partes de motores.

La circonia es un material admirable [25], el cual ha atraído grandemente la atención de los científicos, tecnólogos y usuarios. Pedagógicamente, la circonia es un caso de estudio en la ciencia de materiales, desde las correlaciones propiedades y estructura, defectos, transformaciones de fase y procesamiento, por un lado y por otro las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y ópticas.

*El descubrimiento de la badeleyita en 1892, en Brasil por Hussak, fue seguido rápidamente para intentar una explotación para aplicaciones refractarias. Ruff and Ebert 1929 en un estudio clásico, usaron difracción de rayos  $\chi$  para establecer la simetría monoclinica de la circonia a temperatura ambiente. Ellos también estudiaron la transformación monoclinica - tetragonal a  $>1000^\circ C$  mediante difracción de rayos  $X$  de alta temperatura.*

*Las dos fuentes principales de circonia son: (1) Badeleyita en Brasil, la cual contiene 80 a 90% de  $ZrO_2$ , con  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , etc. como impurezas mayores y (2) circón,  $ZrSiO_4$ , el cual se encuentra como un depósito secundario en Kerala (India), New South Wales (Australia) y Florida (USA). Con una presencia en porcentaje entre 0.02 y 0.03% en la superficie de la corteza terrestre, la circonia es más abundante que muchos minerales metálicos.*

## **II.6. Propiedades de la circonia**

*La conductividad iónica[26] y la transformación por endurecimiento de la circonia han dado origen a aplicaciones como sensores de oxígeno, calentadores y dados de extrusión. El progreso en el procesamiento y transformaciones, es debido al análisis detallado de la estructura cristalina de las diferentes fases de la circonia. De las primeras referencias que se tienen se dice que los refractarios de circonia, son atacados de la siguiente manera:*

*Las sustancias que atacan moderadamente a la circonia son:*



- a) escorias básicas
- b) óxido de fierro
- c) óxido de cobre
- d) cemento portland
- e) litarge (óxido de plomo).

Y las siguientes sustancias la atacan rápidamente:

- a) sulfuro de fierro
- b) carbonato de sodio
- c) hidróxido de sodio
- d) fluoruro de sodio y aluminio.

En la naturaleza[27] se conocen tres óxidos de circonio,  $ZrO$ ,  $ZrO_2$  y  $ZrO_3$ , pero sólo el dióxido de circonio es estable en las condiciones terrestres ordinarias. El monóxido de circonio se observa comúnmente por el espectroscopio como un componente de las estrellas y se ha producido fugazmente en el horno de arco eléctrico. El dióxido de circonio (Circonia  $ZrO_2$ ), es un polvo blanco, duro, con un punto de fusión de  $2680^\circ C$ . La circonia es un óxido refractario extremadamente estable con respecto a su comportamiento químico.

La densidad teórica para la fase monoclinica [28] es de  $5560 \text{ kg/m}^3$  y para la fase tetragonal  $6100 \text{ Kg/m}^3$ . La densidad de la fase cúbica depende del agente estabilizador utilizado. Por ejemplo para la solución sólida  $Zr_{0.91}Mg_{0.08}O_{1.91}$ , la densidad teórica es de  $5830 \text{ Kg/m}^3$ . El valor del modulo de elasticidad para la circonia parcialmente estabilizada es de  $207 \text{ GPa}$  (PSZ), para la circonia en fase tetragonal  $140\text{-}200 \text{ GPa}$ . Y el valor de

dureza para la fase cúbica de  $ZrO_2$  es de 8 a 8.5 Mhos. En la tabla II.6.1 se muestran los coeficientes de difusión de oxígeno en circonia.

Algunos datos Termodinámicos:

$\Delta H_{formación} = -261 \text{ Kcal/mol}$ ,  $\Delta H_{298} = -262.3 \text{ Kcal/mol}$ ,  $S_{298} = 12.036 \text{ cal/K mol}$ . Las entalpías de transformación son las siguientes:  $\Delta H_{(monoclinica-tetragonal)} = 1.42 \text{ Kcal/mol}$ ,  $\Delta H_{(fusión)} = 20.8 \text{ Kcal/mol}$ .

El calor específico se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_p = 18.78 + 3.67 \times 10^{-3} T - 1310.2 (T + 273.15)^{-1}$$

$$C_p (20^\circ C) = 15.39 \text{ cal/mol grado}$$

$$C_p (1000^\circ C) = 21.42 \text{ cal/mol grado.}$$

Tabla II.6.1. Coeficientes de difusión de oxígeno en  $ZrO_2$ .

$D_0$	Q(KJ/mol)	T ( $^\circ K$ )
$1.05 \times 10^{-7}$	122.5	673-1123
$7.11 \times 10^{-6}$	140.5	1323-1423
$9.73 \times 10^{-7}$	234	1073-1273
$2.88 \times 10^{-8}$	119	873-1123
$1.36 \times 10^{-8}$	119	1148-1323
$2.34 \times 10^{-6}$	189	873-1273

Los coeficientes de expansión térmica para la fase monoclinica son:  $a = 1.03(\times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1})$ ,  $b = 0.135$  y  $c = 1.47$  y para la fase cúbica  $7.5-13 \times 10^{-6}$ , en un rango de temperatura de 0 a  $1000 \text{ } ^\circ C$ .

Las propiedades ópticas de la circonia son las siguientes: El índice de refracción 2.15-2.18 para la fase cúbica de  $ZrO_2$ . Y un índice de dispersión 0.060-0.063.

### II.6.a. Transformaciones de fase de la circonia estabilizada

La temperatura de transformación [28] de la fase monoclinica a la fase tetragonal empieza desde 950 hasta  $1200 \text{ } ^\circ C$  para  $ZrO_2$  pura, la temperatura más baja puede decrecer con la adición de  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO$ . La temperatura de transformación de la fase tetragonal a la cúbica es aproximadamente a  $2370 \text{ } ^\circ C$ , dependiendo del agente estabilizante.

Monoclinica  $1170 \text{ } ^\circ C \leftrightarrow$  tetragonal  $2370 \text{ } ^\circ C \leftrightarrow$  cúbica  $2680 \text{ } ^\circ C \leftrightarrow$  líquido.

El punto de fusión[27] de la fase tetragonal es de  $2677 \text{ } ^\circ C$  y el punto de fusión de la fase cúbica está entre 2500 y  $2600 \text{ } ^\circ C$ .

La fabricación de cuerpos cerámicos constituidos con circonia pura es impedida en gran parte debido a la transformación de fase de tetragonal a monoclinica asociada a estos materiales durante su enfriamiento, ya que el cambio de volumen que conlleva esta transformación es del orden de 3 a 5% y se presenta alrededor de  $1000 \text{ } ^\circ C$ . Este cambio de volumen es suficiente para rebasar los límites elásticos y de fractura, produciendo un

desmoronamiento en el material. Por lo tanto, para la fabricación de piezas de circonia con óptimas propiedades, es necesaria la presencia de un agente estabilizador que se encargue de dirigir los cambios microestructurales y que produzca las propiedades deseadas en el material; los principales agentes estabilizadores de la circonia son los óxidos de calcio, magnesio, ytrio, cerio y de otros óxidos de tierras raras.

Sin embargo, la completa estabilización no es necesaria para mantener la integridad de la estructura, ni tampoco es deseada para obtener la máxima resistencia y dureza. Se cree que la transformación tetragonal-monoclínica es similar a la transformación martensítica presentada en las aleaciones Fe-Ni, siendo esta rápida y sin difusión. Durante la transformación se obtiene una cubierta microagrietada, la cual se asocia al cambio de volumen y cambio de estructura en la transformación martensítica.

La tenacidad de la circonia reforzada [28] se basa en la absorción de energía por una transformación cristalina, esto es, pasa de la fase tetragonal a la monoclínica. La ocurrencia de este mecanismo en un cuerpo sinterizado, requiere que los cuerpos de circonia consistan de pequeños granos tetragonales. Para que la fase tetragonal sea retenida, los granos de la fase tetragonal deben ser menores a  $1 \mu m$  y estos granos deben ser altamente sinterizados para mantener la fase tetragonal.

Otro aspecto importante es la transformación por esfuerzo inducido de la circonia, esto se logra mediante molienda o maquinado, generando una superficie deseable de esfuerzos compresibles, que ayuda a incrementar considerablemente la resistencia mecánica de los materiales. Esto puede ser utilizado para la fabricación de cerámicos de circonia que mantengan la presencia de una fase tetragonal, además de las fases cúbica y monoclínica presentes comúnmente en una circonia parcialmente estabilizada. Estos

materiales tendrían un comportamiento mecánico muy superior, debido a las microfracturas existentes en los bordes de grano de la fase tetragonal mantenida por precipitación o por dispersión.

## II.7.- Estabilización

La estabilización de la circonia consiste en inhibir las transformaciones de fase que le ocurren al material en función de la temperatura. Si estas transformaciones no se inhiben hay un cambio volumétrico al pasar de la fase monoclinica a la tetragonal o viceversa y se llega a la degradación del material.

La estabilización se logra mediante la adición de estabilizadores tales como el  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  y otros estabilizadores, que de acuerdo a Ruff y Ebert [28] deben tener radio iónico próximo o casi igual al del circonio y los óxidos de estos elementos se deben transformar a fase cúbica que tiene la mayor simetría y enlace iónico, porque la resistencia de este enlace no tiene diferencias direccionales. La forma monoclinica esta un poco más distorsionada que la tetragonal, y esto significa que la  $ZrO_2$  de forma monoclinica tiene un enlace covalente. Por lo tanto, su simetría es inferior a la de forma tetragonal. Si un catión con mayor fuerza iónica se disuelve en la red de la circonia, el enlace covalente de la forma monoclinica cambia a iónico y resulta la forma cúbica.

De acuerdo con el conocimiento de la transformación citada anteriormente, se han desarrollado tecnológicamente cuatro clases de cerámicos de circonia y son definidos a continuación:

1. - Circonia totalmente estabilizada (TSZ), la circonia debido a la acción del agente estabilizador forma una solución sólida cúbica a temperaturas superiores a los  $1000^{\circ}C$ , esta fase se encuentra distribuida en el volumen total del material y permanece estable hasta la temperatura ambiente.

2. - Circonia parcialmente estabilizada (PSZ), en la que partículas de solución sólida  $ZrO_2$  agente estabilizador en fase cúbica están homogéneamente mezclados con partículas de circonia en fase monoclinica como matriz.

3. - Circonia tetragonal policristalina (TZP), que contiene predominantemente granos finos (1 micra) de matriz de  $ZrO_2$  tetragonal producidos por precipitación debidamente controlada. Estos cerámicos soportan esfuerzos mayores de 2000 MPa, lo cual representa una clase de cerámicos de alta resistencia mecánica.

4. - Cerámicos de circonia transformada (ZTC), donde las partículas de  $ZrO_2$  tetragonal o monoclinica son dispersadas en otros materiales cerámicos como la Alúmina ( $Al_2O_3$ ), Mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) y Espínelas ( $MgAl_2O_4$ ), (cerámicos generados por dispersión).

David J.Green, Dennis R. Mak y Patrick S. Nicholson [29] estudiaron el desarrollo microestructural en la circonia estabilizada parcialmente en el sistema CaO- $ZrO_2$  con un 3.4% en peso de CaO para pastillas de 1 por 1/2 pulgada. Estas fueron prensadas isostáticamente y sinterizadas por 5 horas a  $1850^{\circ}C$  para posteriormente enfriar mediante diferentes métodos, encontrando que el desarrollo microestructural en el sistema, sigue el modelo predicho por el diagrama de equilibrio, la circonia tetragonal precipita sobre los límites de grano cuando es enfriada lentamente desde  $1850$  a  $1300^{\circ}C$ , dando una

estructura de grano bimodal, este proceso es continuo, siendo mejorado mediante la presencia de una fase líquida. Cuando hay un recocimiento a  $1300^\circ C$  se lleva a cabo una precipitación intergranular de circonia de grano fino. La pérdida de la resistencia en el material depende de la velocidad a la cual la circonia parcialmente estabilizada con  $CaO$  conteniendo una fase límite de grano es enfriada completamente en la región de transformación. En la figura II.7.1 se observa el diagrama de equilibrio para la circonia y el óxido de calcio.

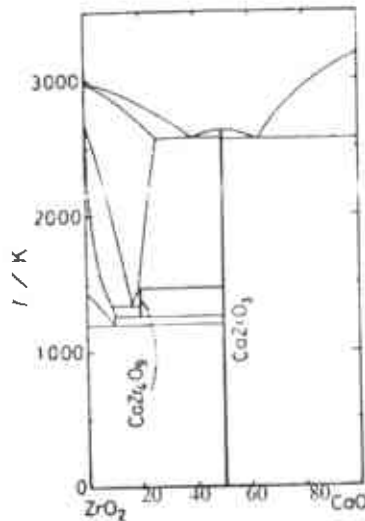
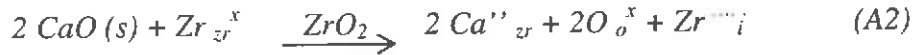
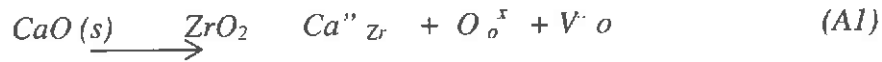


Fig. II.7.1. Diagrama de fases del sistema circonia y óxido de calcio.

## II.8. Agentes estabilizadores

El óxido de calcio[30] es un aditivo el cual permite la estabilización de las fases cúbica o tetragonal de la circonia de mayor temperatura a temperatura ambiente (como una fase metaestable). Las vacancias de oxígeno formadas para compensar esta

estabilización también resultan en una conductividad iónica alta y permiten muchas aplicaciones de circonia cúbica como un electrolito sólido. Cuando el óxido de calcio es disuelto sustitucionalmente dentro de la circonia este será cargado compensado mediante un defecto de carga efectiva positiva. Dos de las reacciones de incorporación se pueden llevar a cabo:



$\text{O}_o^x$  Niveles para donadores de electrones en el proceso de ionización.(A1)

$\text{V}^{\cdot\cdot}_o$  vacancia de oxígeno o sea ausencia de un ion  $\text{O}^{+2}$

$2 \text{Ca}''_{\text{Zr}}$  y  $2\text{O}_o^x$  niveles de energía aceptores de electrones. (A2)

$\text{Zr}^{++++}_i$  Ion de circonio que ocupa un sitio intersticial con un exceso de carga +4, debido al ion  $\text{Zr}^{+4}$ .

Existe un cambio en la densidad del cristal para cada mecanismo de incorporación. Este cambio puede ser calculado del cambio de masa debido a la sustitución de calcio por circonio, removiendo oxígeno (para la reacción A1) y adicionando cationes intersticiales (reacción A2). Al mismo tiempo, el cambio en el parámetro de red debido a la sustitución de calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) por circonio ( $\text{Zr}^{+4}$ ) puede ser calculado del radio iónico ( $\text{Zr}^{+4}$  (radio iónico del cristal 0.084 nm), No. Coordinación 8,  $\text{Ca}^{+2}$  (radio 0.100 nm), No. De coordinación 6) y las densidades del nuevo cristal pueden ser determinadas mediante mediciones de picnometría y la medición de los parámetros de red mediante difracción de rayos  $\chi$ .



## II.9. Estructura cristalina

Las estructuras cristalinas de la circonia son tres bien definidas, la fase monoclinica, tetragonal y la cúbica; aunque también se ha mostrado que existe la forma ortorrómbica obtenida a alta presión. Las diferentes formas de la circonia pueden ser distinguidas por difracción de rayos X y podemos cuantificar las fases existentes mediante un análisis detallado de difracción. Para la fase monoclinica, el grupo espacial es el  $P2_1/c$  y tiene los parámetros  $a_m = 5.156 \text{ \AA}$ ,  $b_m = 5.191 \text{ \AA}$ ,  $c_m = 5.304 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.9^\circ$ , para la fase tetragonal el grupo espacial es el  $P4_2/nmc$  y los parámetros de red:  $a_t = 5.094 \text{ \AA}$ ,  $c_t = 5.177 \text{ \AA}$ . Para la fase cúbica el grupo espacial es  $Fm\bar{3}m$  y el parámetro de red  $a_c = 5.124 \text{ \AA}$ .

*La fase monoclinica:* La fase natural de la circonia, también conocida como badeleyita, es la fase estable desde temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a  $1700^\circ\text{C}$ . La estructura monoclinica, presenta el siguiente arreglo; iones  $Zr^{+4}$  en coordinación con siete iones oxígeno en un plano de oxígenos de forma muy cercana a un tetraedro con un ángulo de enlace de  $143.3$ . La estructura de los iones oxígeno no es plana, ya que se tiene una rotación en un plano de O y el otro plano de O completamente irregular, esta estructura se muestra en la figura II.9.1

*La fase tetragonal:* La fase tetragonal de la circonia se puede encontrar entre temperaturas de  $1170^\circ\text{C}$  hasta  $2370^\circ\text{C}$ . El arreglo en esta estructura muestra iones de circonio coordinados con ocho iones oxígeno, teniendo distorsión en la estructura debido a que cuatro iones oxígeno se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros cuatro como un tetraedro alargado. Esta estructura se muestra en la figura II.9.1.

*La fase cúbica: La fase cúbica existe desde la temperatura de 2370°C hasta el punto de fusión del material (2680°C). La fase cúbica formada a alta temperatura presenta una estructura de  $CaF_2$  centrada en las caras, en la que los iones  $Zr^{+4}$  presentan ocho uniones simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en dos tetraedros iguales, como se muestra en la figura II.9.1.*

*La fase ortorrómbica: La estructura ortorrómbica no se encuentra comúnmente en los materiales cerámicos de circonia, sin embargo, se ha logrado obtener bajo las condiciones de 1000°C de temperatura y de 156 Pa hasta más de 356 Pa de presión.*

*Los autores Subbho Rao, Chung Ming y Manghnani[31], obtuvieron una muestra policristalina de circonia cúbica estabilizada con CaO, con la siguiente fórmula química  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ . Los datos de difracción de rayos X mostraron que a presiones cercanas a 156 Pa comenzaba a aparecer una nueva fase la cual fue indexada como una estructura ortorrómbica.*

## **II.10. Procesamiento cerámico**

*Cuando se trata de materiales cerámicos[32] es importante determinar, el tipo de procesamiento de polvos que se va a emplear, así como el proceso de formado y las condiciones de sinterización de los productos obtenidos. Algunos de las cosas importantes a considerar dentro del procesamiento de polvos son la selección de la materia prima, la clasificación y reducción del tamaño de los polvos, y la homogeneización de los mismos. Dentro de los procesos de formado[28] más utilizados para materiales cerámicos están los siguientes:*

Prensado, que puede ser uniaxial o isostático, el prensado uniaxial se puede realizar en seco (con aproximadamente 4% de agua, para evitar compactación de los polvos en el molde empleado) o en húmedo (con aprox. 11% de agua). Otros métodos empleados son el moldeado por inyección, formado de cinta, extrusión y colada de barbotinas.

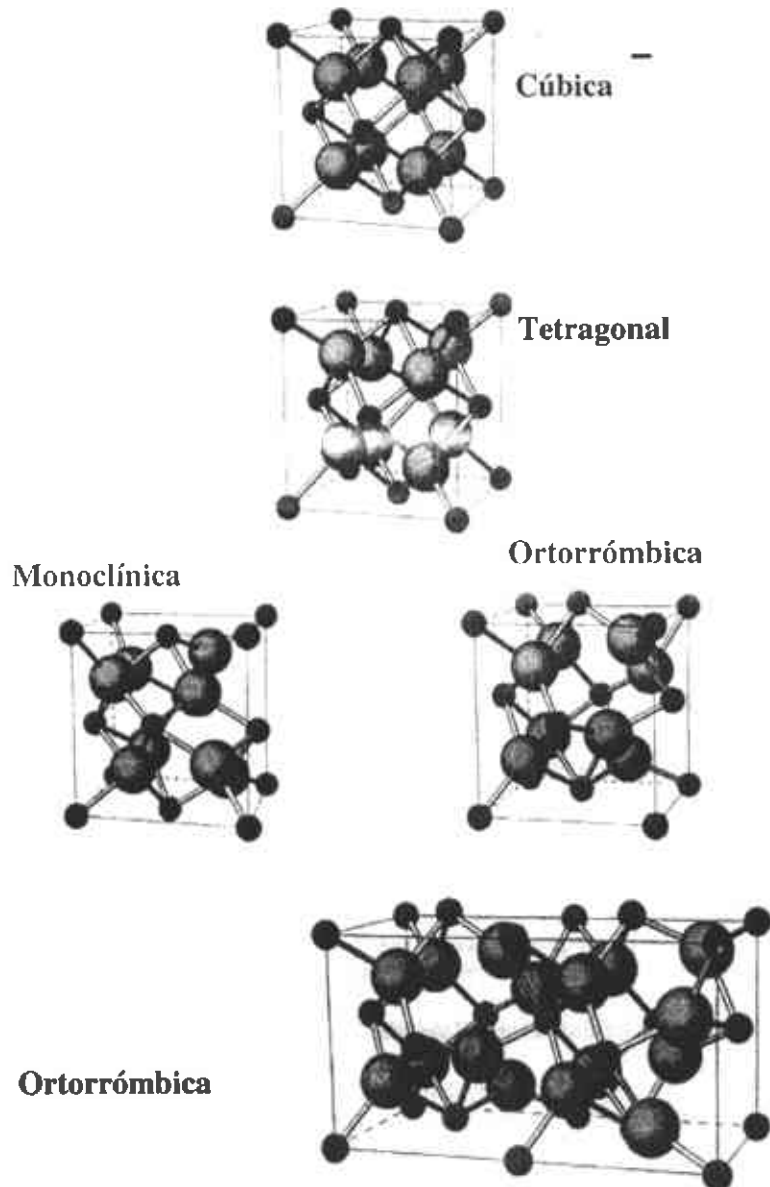


Figura II.9.1. Estructuras cristalinas de la circonia.

## II.11. Materiales en polvo para cerámicos finos.

*Los estudios sobre polvos aun presentan muchas dificultades dependiendo de las propiedades particulares de estos [33], los resultados de algunos estudios no han sido sistemáticamente organizados. Sin embargo, el conocimiento adquirido de estos hace importantes contribuciones al avance en la tecnología. La Industria esta ampliamente interesada en los polvos, incluyendo polvos cristalinos, ambos como materiales de proceso y como productos, y la aplicación de tecnología de polvos en los procesos industriales es muy importante.*

*Ejemplos de materiales y productos fuertemente dependientes de la tecnología de polvos son los siguientes. Productos inorgánicos típicos tales como cemento, vidrios refractarios, cerámicos, pigmentos inorgánicos y fertilizantes químicos son todos productos en polvo sinterizados o fundidos y en particular los cementos, pigmentos y fertilizantes son empleados en forma de polvo. La mayoría de los nuevos cerámicos finos usan un cuerpo sinterizado de polvos ultra finos.*

*El factor más importante a ser considerado en la manufactura de cerámicos es el comportamiento de las partículas finas empleadas. El control del tamaño de partícula de los polvos iniciales, el efecto de los aditivos para prevenir el crecimiento de grano y la selección de las condiciones de sinterización, etc. también son factores importantes para obtener la microestructura requerida.*

### III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los precursores, sistemas de aspersión utilizados, rutas de preparación de polvos y su caracterización mediante diferentes técnicas a través de las etapas del proceso. En la figura III.1 se muestra el diagrama de flujo con los pasos principales para llevar a cabo el procedimiento experimental, partiendo de una sal de circonio como solución precursora adicionándole un dopante. La solución es depositada en un aspersor ultrasónico o neumático al cual se le inyecta un gas portador. La solución ya pulverizada va al reactor, horno y pasa al sistema de recolección (ciclón o precipitador electrostático), donde el polvo nanométrico es recolectado para su caracterización. Cuando ya se tienen las condiciones adecuadas pasa a un método de formado y sinterización. Se tiene control del proceso en gas portador, el horno y en el sistema de recolección.

#### III.1. Sales precursoras.

Para la preparación de las soluciones se utilizaron sales precursoras de oxícloruro de circonio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), marca EM Science, acetato de circonilo en solución ( $Zr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ) marca Watson Philips contiene 22% de  $ZrO_2$ , acetyl acetonato de circonio ( $Zr(CH_3COOCH_2CH_3)_4$ ) pureza 99%, marca Aldrich y acetato de calcio ( $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ), marca J.T. Baker pureza 99%.

Se hicieron análisis generales para corroborar la pureza de las sales precursoras empleadas, lo cual ayudó a descartar contaminaciones a lo largo del proceso por las sales precursoras utilizadas. La morfología y composición elemental fue determinada mediante

un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5800 LV y un analizador de energía dispersiva marca EDAX modelo DX-Prime. Se adhirió una pequeña cantidad de polvo del acetil acetonato de circonio y acetato de calcio a una cinta de cobre de doble cara, eliminando el exceso de polvo con una bombilla de aire. Posteriormente fue recubierta con una capa delgada de oro. Las fases presentes fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, en un difractómetro, marca Siemens, modelo D5000. El acetato de circonilo fue analizado mediante plasma acoplado inductivamente, (Inductive Couple Plasma ICP marca ThermoJarrell Ash modelo Iris DUO/AP), la solución fue diluida primero de 1 ml a 100 mls. y después se volvió a diluir a 100 para que la solución pudiera ser analizada en el equipo.

El acetil acetonato de circonio, acetato de circonilo y acetato de calcio fueron caracterizados mediante análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA y DTA) en un equipo TGA-DTA V1.1B marca TA Instruments modelo 2100, utilizando un crisol de alúmina, a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en atmósfera de aire con flujo de  $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .

### III.1.1. Preparación de las soluciones precursoras.

Inicialmente se trabajó con acetato de circonilo puro diluido en agua con proporciones 1:400, 1:133, 1:67 y 1:6,7, además, otras soluciones fueron preparadas con mezclas de acetato de circonilo, agua y alcohol etílico con una relación en volumen de 1:1:1, además de soluciones de oxícloruro de circonio octa-hidratado con concentración molar de 0.05 disuelto en agua. Otras soluciones con acetil acetonato de circonio disuelto en agua y etanol en relación 50 y 50 % solvente, también fueron probadas.

Para llevar a cabo la preparación de las soluciones precursoras dopadas fue necesario determinar cual sería la relación molar de los componentes, para lo cual se usaron datos del porcentaje molar de CaO de trabajos realizados previamente[27], donde fueron obtenidas piezas cerámicas con un porcentaje molar del 14 % de óxido de calcio.

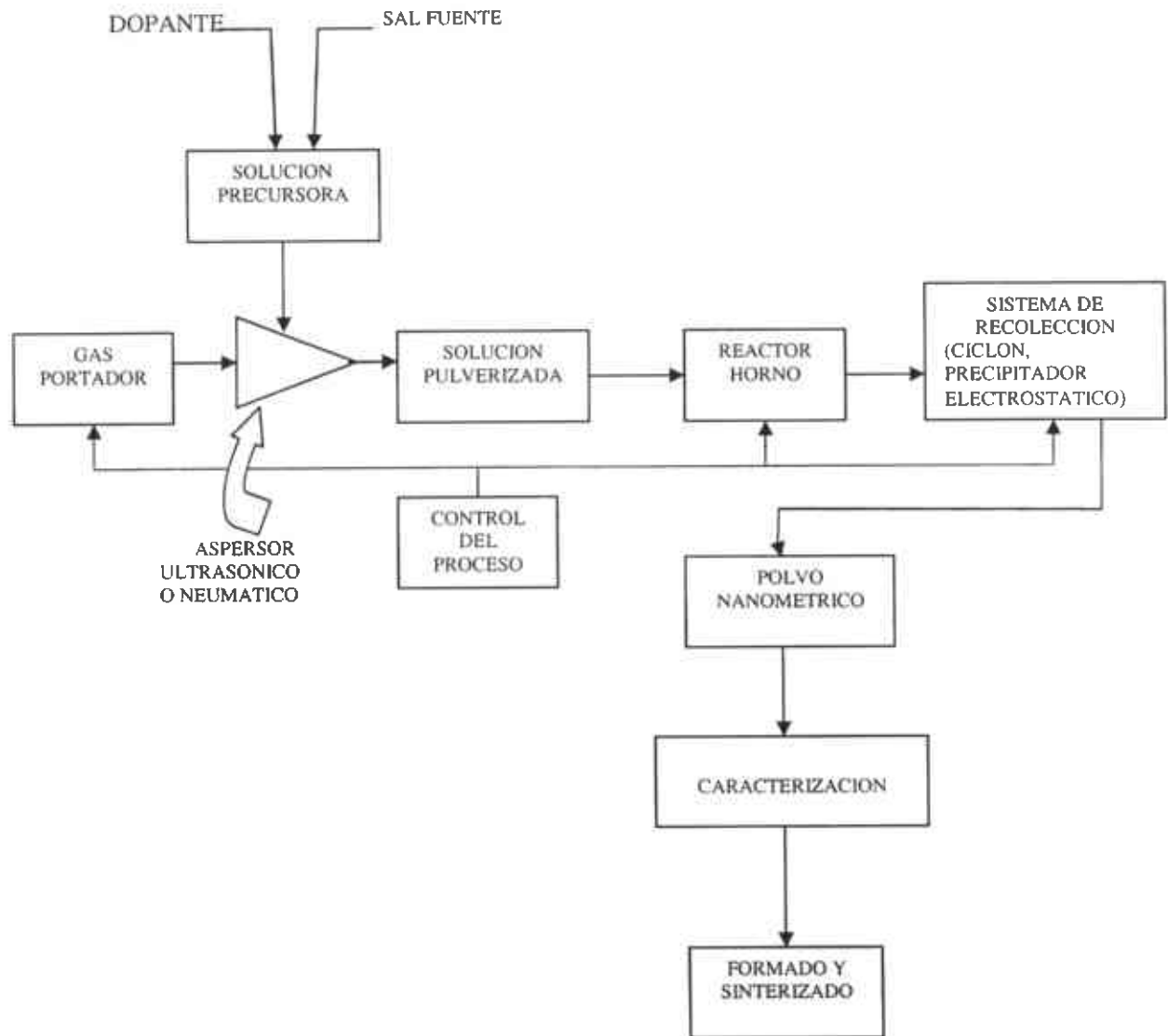


Figura III.1. Diagrama de Flujo general para la obtención de polvos cerámicos mediante Aspersión Pirolítica.

Los polvos estabilizados de circonia fueron obtenidos utilizando soluciones de acetil acetato de circonio y acetato de calcio con una relación molar equivalente a 14 % mol de CaO y soluciones de acetato de circonilo y acetato de calcio con la misma relación molar de óxido de calcio, todas las soluciones fueron preparadas a concentraciones de 0.1, 0.05 y 0.01 mol/dm<sup>3</sup>, la relación en volumen de solvente fue 40 % etanol y 60% agua; el sistema utilizado en este caso fue un sistema neumático.

La densidad de las soluciones fue determinada mediante un hidrómetro a 24.5 °C, 21 % de humedad y presión atmosférica, la solución fue colocada en una probeta y se introdujo el hidrómetro dejándose estabilizar para tomar la lectura en el menisco. La viscosidad cinemática de las soluciones fue medida en un viscosímetro tipo Ubbelohde a 25 °C y 20% de humedad, se determinó el tiempo que tarda en pasar la solución de una marca a otra y se multiplico por la constante del viscosímetro 0.01708 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> (cSt/s), y esta a su vez fue multiplicada por la densidad en gramos por mililitro para obtener la viscosidad en mPa.s. La tensión superficial fue determinada en un analizador de tensión superficial y de ángulo de contacto dinámico, modelo FTA200, por el método de la gota.

### **III.2. Sistemas de Aspersión Piroclítica.**

Para la realización de este trabajo se ensayaron 3 diferentes arreglos del sistema de aspersión pirolítica. A continuación se describen.

**Sistema ultrasónico, Figura III.2.1:** En este sistema, la solución que contiene los iones de circonio es alimentada al reactor mediante una bomba peristáltica, la solución entra en forma líquida por la parte inferior del reactor, donde se encuentra un piezoeléctrico que al contacto con la solución produce un geiser. El aerosol formado es arrastrado por un flujo



de aire que entra por la parte superior del reactor. El aerosol viaja hacia el horno, que se encuentra acomodado en forma vertical, las partículas son recolectadas en un porta muestras.

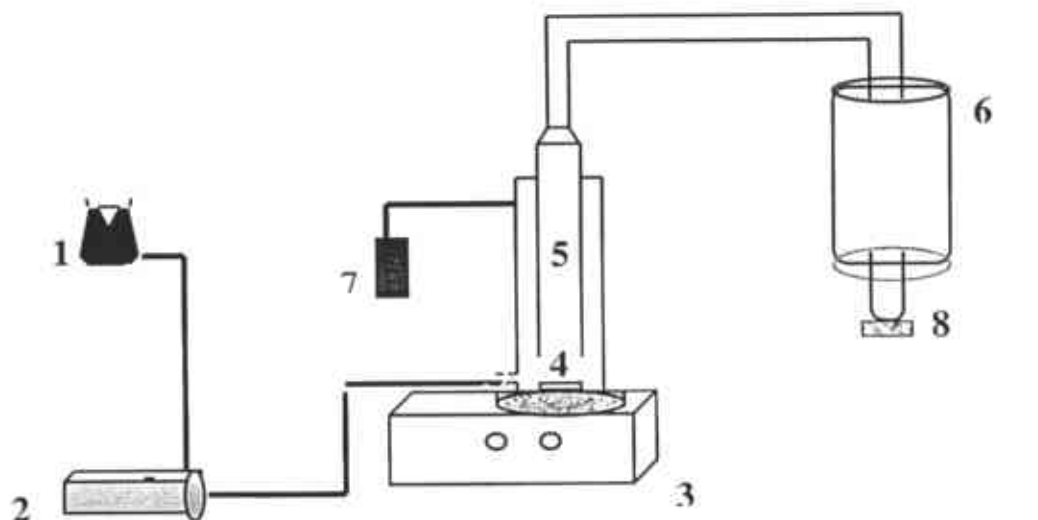


Figura III.2.1 Sistema de Aspersión Ultrasónico, (1) solución, (2) bomba peristáltica, (3) controles aspersor, (4) piezoeléctrico, (5) cámara de aspersión, (6) horno, (7) flujómetro, y (8) porta muestras.

Sistema de aspersor neumático A, figura III.2.2: En este sistema, se utilizó un nebulizador neumático de uso médico, en el cual se encuentra contenida la solución. En la parte superior se inyecta el gas de arrastre (aire comprimido) a la entrada del nebulizador: La salida es conectada mediante un tubo de vidrio corning de 2.5 cm de diámetro al reactor, dispuesto en forma horizontal y colocado dentro de un horno tubular, que también se encuentra en posición horizontal. A la salida del reactor se coloca un ciclón que cuenta con dos zonas de recolección de partículas finas y gruesas en la parte superior e inferior respectivamente. La recolección se hace mediante dos filtros colocados al final del ciclón y conectados mediante un tubo a una bomba de vacío para eliminar los gases del proceso.

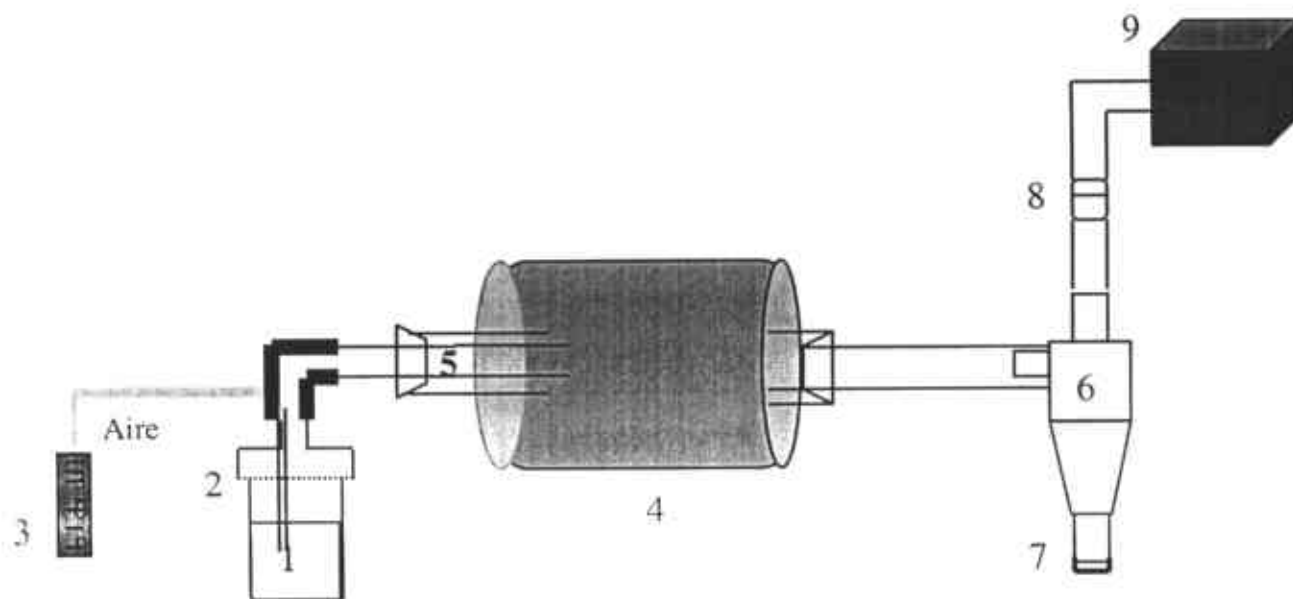


Figura III.2.2. Sistema de Aspersión Neumático A, (1) solución, (2) aspersionador neumático, (3) rotámetro, (4) horno tubular, (5) reactor de cuarzo, (6) ciclón, (7) colector de polvos gruesos, (8) colector de polvos finos y (9) bomba mecánica..

Sistema de aspersionador neumático B, figura III.2.3: Al igual que el sistema neumático A el reactor es colocado dentro del horno y conectado al aspersionador mediante un tubo de vidrio. Se dirige un flujo de aire comprimido al aspersionador arrastrando la solución, que al contacto con el aire produce un aerosol. Dicho producto, viaja al interior del reactor a través de un tubo vycor de 7 mm de diámetro, conectado mediante un tubo de cuarzo (4.5 centímetros de diámetro). Finalmente el polvo es depositado en un precipitador electrostático, al cual se le aplica un voltaje a través de un electrodo de tungsteno y una fuente de alto voltaje.

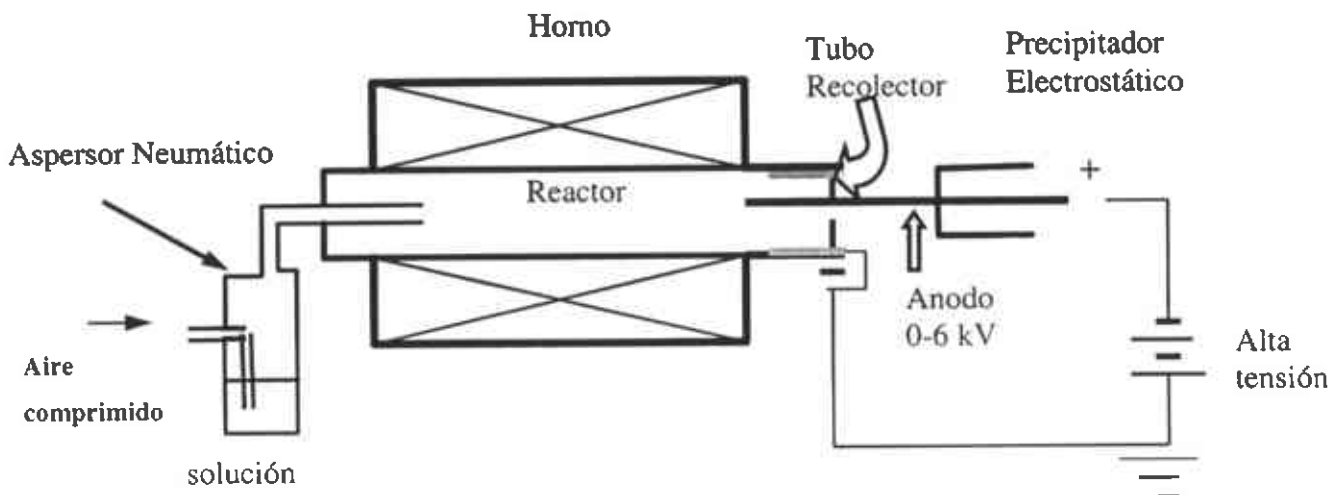


Fig. III.2.3. Sistema de Aspersión Neumática B.

### III.3. Obtención de los polvos de $ZrO_2$ estabilizados con calcio.

#### III.3.1. Medición de la temperatura en el horno.

Para tener una idea más clara de los procesos que se llevan a cabo dentro del horno, se obtuvieron los perfiles de temperatura en la parte superior e inferior del horno cuando el set point era de 900 °C. Estos perfiles se obtuvieron midiendo las temperaturas en diferentes posiciones del horno, mediante el uso de termopares tipo  $K$  acoplados a una interfase y a una computadora portátil, utilizando el software Virtual Beach de National Instruments, se tomaron 1,000 lecturas por punto de medición. En la figura III.3.1.1, se muestran los puntos del horno que fueron monitoreados.

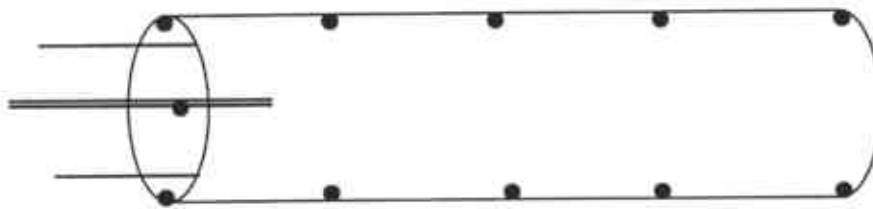


Figura III.3.1.1. Monitoreo de temperaturas los puntos negros muestran donde fueron monitoreadas las temperaturas del horno.

### III.3.2. Pruebas iniciales

Inicialmente se trabajó con soluciones de acetato de circonilo diluido en agua, empleando el sistema de aspersor ultrasónico con concentraciones molares de 0.35, 0.035, 0.017 y 0.006 y temperaturas entre 350 y 550 °C. De acuerdo al tipo de morfología obtenida, se decidió emplear para las soluciones dopadas concentraciones molares de 0.1, 0.05 y 0.01M.

Los primeros polvos fueron preparados a partir de solución de acetato de circonilo, polvos de acetil acetato de circonio y oxiclورو de circonio puros a diferentes concentraciones molares utilizando un sistema ultrasónico. Para cada solución se realizaron corridas a diferentes condiciones de temperatura del horno (350 a 550 °C), flujo de aire (lpm), grado de aspersion (2, 6, 7 y 9, se usaba como si la perilla fuera un reloj y la altura del geiser aumentaba con el valor del grado de aspersion), distancias entre la boquilla y la solución (0.8, 1, 1.5, 2 y 4.5 cm) y nivel de la solución (3, 3.5, 4 y 4.5 cm) para optimizar cada una de estas variables y llegar a obtener las condiciones óptimas de operación.

### III.3.3. Pruebas finales

Cuando se obtuvieron las condiciones más adecuadas para la circonia, se realizaron algunos ajustes al introducir el agente estabilizador a la solución y nuevamente optimizar las condiciones. Estas pruebas fueron realizadas en un sistema neumático acoplado a un precipitador electrostático, con variaciones de temperatura de 800, 900 y 1000 °C, flujo del gas de arrastre (2, 4, 5, 6, 8 y 10 lpm), concentración de las soluciones 0.01, 0.05 y 0.1M y el voltaje del precipitador (0, 2.5, 4.5, 5 y 6 kV). En las tablas III.3.3.1-4 se muestran las combinaciones de los experimentos para ver el efecto de la temperatura, el voltaje aplicado al precipitador, el flujo de aire y las concentraciones molares de las soluciones, sobre el porcentaje de recuperación y tamaño de partícula de los polvos.

Tabla III.3.3.1. Evaluación de la temperatura.

Identificación	Concentración M	Temperatura °C	Flujo Lpm	Voltaje kV
Eaazc61	0.05	800	6	4.6
Eaazc57	0.05	900	6	4.6
Eaazc62	0.05	1000	6	4.6
Eaazc64	0.1	800	6	4.6
Eaazc66	0.1	900	6	4.6
Eaazc65	0.1	1000	6	4.6

Tabla III.3.3.2. Evaluación del efecto del voltaje.

Identificación	Concentración M	Temperatura °C	Flujo Lpm	Voltaje KV
Eaazc32	0.05	900	6	0
Eaazc44	0.05	900	6	2.5
Eaazc70	0.05	900	6	4.5
Eaazc69	0.05	900	6	5
Eaazc67	0.05	900	6	6
Eaazc31	0.1	900	6	0
Eaazc42	0.1	900	6	2.5
Eaazc53	0.1	900	6	4.5
Eaazc43	0.1	900	6	5
Eaazc72	0.1	900	6	6

Tabla III.3.3.3. Evaluación del flujo.

Identificación	Concentración M	Temperatura °C	Flujo Lpm	Voltaje KV
Eaazc39	0.05	900	2	4.6
Eaazc71	0.05	900	4	4.6
Eaazc12	0.05	900	5	4.6
Eaazc57	0.05	900	6	4.6
Eaazc73	0.05	900	8	4.6
Eaazc75	0.05	900	10	4.6
Eaazc37	0.1	900	2	4.6
Eaazc05	0.1	900	4	4.6
Eaazc04	0.1	900	5	4.6
Eaazc56	0.1	900	6	4.6
Eaazc76	0.1	900	8	4.6
Eaazc77	0.1	900	10	4.6

Tabla III.3.3.4. Evaluación de la concentración molar de las soluciones.

Identificación	Concentración M	Temperatura °C	Flujo Lpm	Voltaje Kv
Eaazc24	0.01	900	6	4.6
Eaazc57	0.05	900	6	4.6
Eaazc66	0.1	900	6	4.6

#### III.4. Caracterización de los polvos y evaluación de las variables.

Para llevar a cabo la caracterización de los polvos obtenidos se utilizaron las técnicas de difracción de rayos  $x$ , microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

##### III.4.1. Determinación del tamaño promedio de partícula y correlación con las condiciones de preparación.

El tamaño de partícula promedio fue evaluado en función del flujo de aire, concentración de la solución y temperatura del horno. Para la determinación del tamaño de partícula promedio de cada muestra, fueron medidas alrededor de 300 partículas directamente de las microfotografías electrónicas de campo claro, usando un analizador de imágenes digital IMAGE-PRO PLUS 4.1.

##### III.4.2. Difracción de rayos X

Para evaluar las propiedades de estos polvos fue necesario realizar una caracterización mediante difracción de Rayos X, para identificar las fases que se formaron

durante la aspersión pirolítica y determinar si el material se encuentra parcial o totalmente estabilizado. Se utilizó un difractómetro modelo D5000 marca Siemens equipado con cámara de alta temperatura (Edmund Bühler), radiación de cobre  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ ), con un monocromador de grafito, operado a  $40\text{kV}$  y  $30\text{ mA}$ . Los datos fueron colectados en rangos desde  $5^{\circ}$  hasta  $100^{\circ} 2\theta$ , en el modo de escaneo paso a paso de  $0.05^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 5 segundos por paso. El tamaño de cristal de los polvos obtenidos a  $900^{\circ}\text{C}$ , con una concentración de la solución de  $0.05\text{ mol dm}^{-3}$  y un flujo de aire de 4, 6, 8 y  $10\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$  fue calculado con el pico de difracción (111)<sub>c</sub>, usando la relación de Scherrer [34]  $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)^2$ , el ensanchamiento de la línea  $\beta$  fue calculado de la diferencia entre el ensanchamiento observado  $\beta_{obs.}$  y el ensanchamiento instrumental  $\beta_{inst.}$  El ensanchamiento instrumental fue predeterminado de un espectro de  $Al_2O_3$ [35], con un pico estándar bien conocido.

La muestra obtenida a  $900^{\circ}\text{C}$ , con una concentración de  $0.05\text{ mol dm}^{-3}$  de solución y flujo de aire de  $6\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ , fue calentada in-situ en la cámara de alta temperatura del difractómetro, desde temperatura ambiente hasta  $1150^{\circ}\text{C}$  durante seis horas tomando patrones de difracción cada 30 minutos. La presión de la cámara fue alrededor de  $2.3 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ . Los polvos fueron mezclados con alcohol en una relación 50/50 y una gota de la solución fue colocada en el porta muestras del difractómetro. Esta forma de preparación minimiza efectos de orientación preferencial. Se realizó refinamiento de estructura mediante el método Rietveld utilizando el programa Fullprof [36], usando una función modificada de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt aplicada a la forma del pico. Los datos empleados para el refinamiento fueron la estructura cristalina de la fase cúbica[37] y tetragonal[38] con grupo espacial  $Fm3m$  y  $P4_2/nmc$  respectivamente[39] y posiciones atómicas[40, 41].



### *III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido*

*La microestructura de los polvos fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 5800LV, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) modelo DX prime. Fueron identificadas las diferentes morfologías para cada una de las muestras, analizando su composición elemental mediante la técnica de energía dispersiva. Las muestras fueron colocadas en un porta muestras de aluminio sin recubrimiento con oro para su observación, se utilizó un voltaje de 20 kV y amplificaciones de 30,000 hasta 60,000 aumentos.*

### *III.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión*

*Se observó la microestructura de las partículas utilizando un microscopio electrónica de transmisión marca Philips modelo CM200. Los polvos fueron suspendidos en alcohol etílico y agitados antes de tomar una alícuota con un capilar, se colocó una gota en una rejilla de cobre. Se deja secar la gota completamente y se introduce al microscopio para su observación, se aplicaron 200KV, las microfotografías fueron tomadas a 50,000 y 115,000x principalmente. Se tomaron patrones de difracción a una longitud de cámara de 1 metro, con diferentes constantes de tiempo. Los datos obtenidos mediante TEM fueron correlacionados con las fases encontradas mediante difracción de Rayos X.*

## IV. RESULTADOS Y DISCUSION

*En este capítulo se dan a conocer los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, la caracterización de las sales precursoras y el comportamiento de las variables del sistema como son: la temperatura, el flujo de gas de arrastre, la concentración molar de la solución precursora y el voltaje. Se comparan los resultados del tamaño de partícula, la morfología, el porcentaje de recolección y las fases encontradas, observando las tendencias que tuvo cada una de las variables del sistema. Se presentan las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de las diferentes morfologías encontradas. También se muestran los gráficos de los análisis térmicos gravimétricos y los patrones de difracción de rayos  $\chi$ .*

### *IV.1. Caracterización de las sales precursoras*

*Es importante hacer una caracterización de las sales precursoras, para descartar posibles contaminaciones que provenga de los precursores iniciales. A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de las sales precursoras empleadas, mediante las diferentes técnicas.*

#### *IV.1.1. Sales de Circonio*

*Uno de los precursores utilizados fue el acetato de circonilo, éste fue caracterizado mediante ICP y los datos obtenidos se muestran en la tabla IV.1.1.1 (donde se observa el contenido en partes por millón (ppm) de los elementos encontrados), la sal contiene*

alrededor de 22 % en peso de óxido de circonio y el resto de los elementos (Al, Ca, Co, Mg, Si, Ti y Cu) están en forma de trazas, por lo que estos elementos pueden ser despreciados, en la formación de los polvos. Analizando el gráfico del análisis térmico gravimétrico (TGA) de la figura IV.1.1.1, se observa como se lleva a cabo la descomposición de acetato de circonilo, se puede apreciar que la mayor pérdida de peso se tiene alrededor de los 100 °C, ya que se trata de una solución acuosa y los cambios de fase se observan arriba de los 460 °C, a esta temperatura se obtiene óxido de circonio amorfo.

Tabla IV.1.1.1. Análisis cuantitativo mediante ICP para el acetato de circonilo.

Muestra /ppm	Al	Ca	Co	Mg	Si	Ti	Cu	Zr
Acetato de circonilo	1083	52	231	527	636	256	99	201,480

Otra de las sales empleadas fue el acetyl acetato de circonio la caracterización macroscópica muestra que está constituido por partículas de color blanco traslúcido de forma acicular y en la figura IV.1.1.2. se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido donde observamos que las partículas que constituyen la sal son de forma acicular e irregulares, con tamaños aproximados entre 4 y 25  $\mu\text{m}$  de largo y entre 2 hasta 5  $\mu\text{m}$  de ancho.

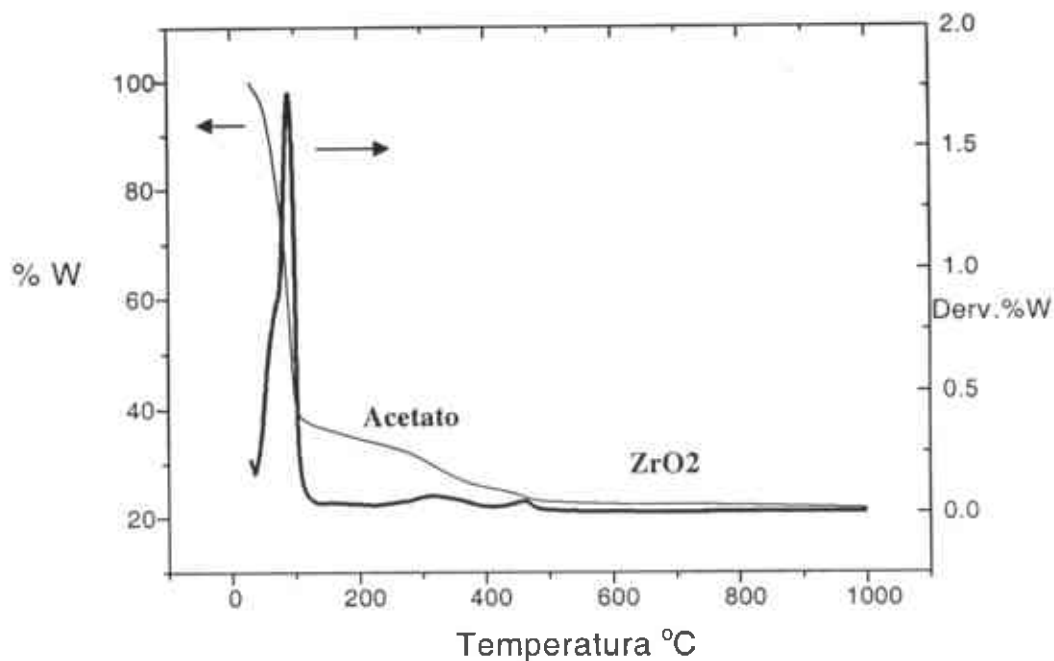


Figura IV.1.1.1. Análisis térmico gravimétrico de acetato de circonilo.



Figura IV.1.1.2. Micrografía de la morfología del acetil acetonato de circonio.

En la figura IV.1.1.3. se observa el espectro del análisis de energía dispersiva donde se muestra que los elementos presentes son: circonio, carbón y oxígeno. El análisis mediante difracción de rayos  $x$ , determinó que la fase mayoritaria que constituye este material es acetil acetato de circonio en forma monoclinica, figura IV.1.1.4. En la gráfica obtenida del análisis térmico del acetil acetato de circonio, figura IV.1.1.5., se puede observar en donde se llevan a cabo las principales descomposiciones de esta sal.

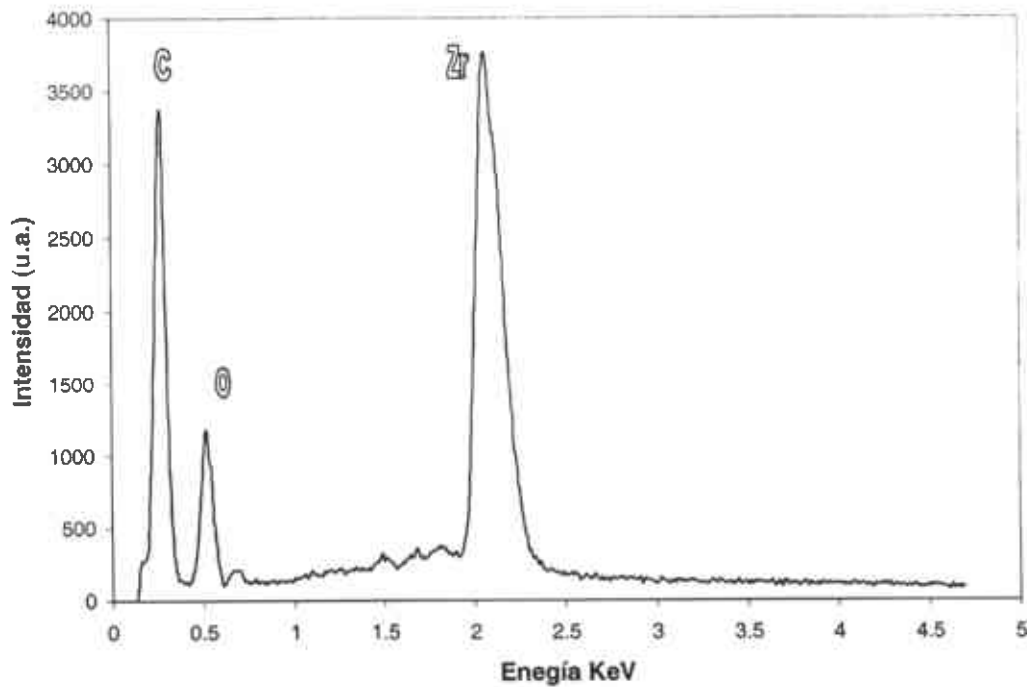
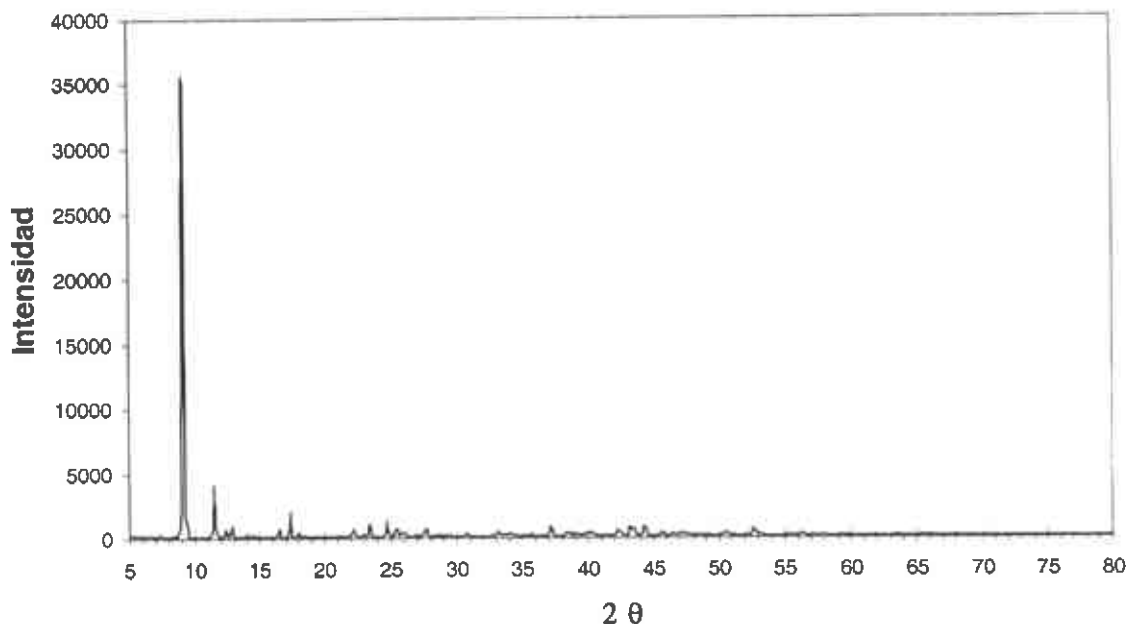


Figura IV.1.1.3. Espectro de energía dispersiva (EDS) del acetil acetato de circonio.



*Figura IV.1.1.4 Diffractograma del acetil acetato de circonio.*

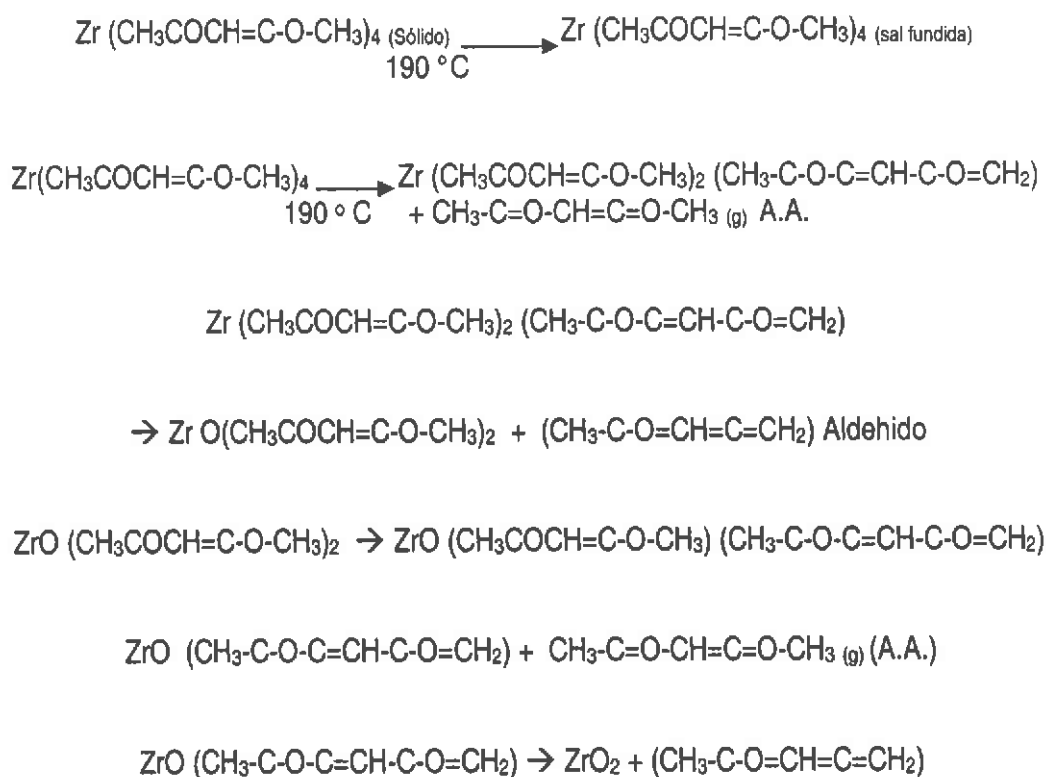
#### *V.1.1.1. Mecanismos de reacción propuestos para el acetil acetato de circonio.*

*Los posibles mecanismos de reacción fueron obtenidos de los experimentos realizados para el acetil acetato de circonio, suponiendo como producto final óxido de circonio.*

*Para establecer los mecanismos de reacción del acetil acetato de circonio y acetato de calcio, se obtuvieron los análisis termogravimétricos de las sales, analizando los gráficos y tomando muestras de los compuestos de descomposición, con esta información se supusieron los mecanismos de descomposición y se analizaron por espectrometría de masas comparando los datos con los de una descomposición de un espectro de masas de la literatura[42].*

De los análisis termo gravimétricos se observó lo siguiente:

Se parte de una sal sólida que funde a aproximadamente 190 °C de acuerdo al DTA, la sal fundida se empieza a descomponer, de la figura IV. 1.1.5 podemos observar que los procesos de descomposición además de tener descomposiciones secundarias, nos muestran que todavía no se ha descompuesto un producto totalmente cuando ya se tiene la presencia del siguiente compuesto y éste a su vez se sigue descomponiendo, entre 190 y 300 °C la pérdida de peso es de ≈40% y vuelve a repetirse debido a que sale acetil acetona (A.A.) y un aldehído, este proceso sucede aproximadamente entre 300 y 510°C, con una pérdida en peso de ≈33%, llegando a la obtención del óxido de circonio a una temperatura de aproximadamente 600°C. Las reacciones propuestas para la formación de óxido de circonio se muestran a continuación:



De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas acoplado a un cromatógrafo de gases (MS-GCC) nos demuestran que lo primero que se descompone es una molécula de acetil acetona y después un aldehído, esto fue obtenido de tomar una muestra de gas de las primeras etapas de descomposición del análisis térmico diferencial.

Del espectro de masas encontrado en la literatura donde se observa la descomposición de una molécula de acetil acetato de circonio por ionización se checaron los pesos atómicos de los compuestos que se iban desprendiendo y se compararon con los mecanismos propuestos para la descomposición de la molécula del acetil acetato de circonio, se observó que existe una correlación entre ambos gráficos.

En la descomposición de la solución dopada con calcio tenemos el mismo proceso, pero inicialmente se evapora el solvente que se encuentra en mayor proporción, después se descomponen las sales y posteriormente en el proceso de secado en el horno y con la temperatura adecuada, el calcio sustituye al circonio en la red cristalina para formar un óxido de circonio estabilizado.

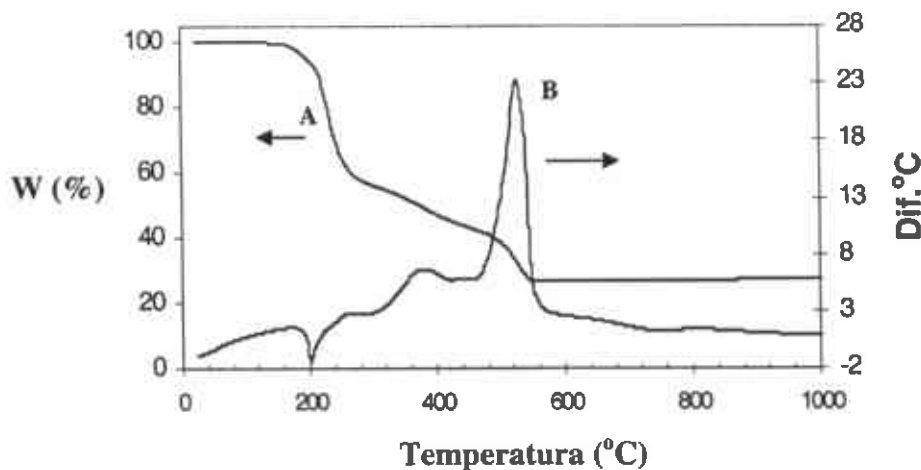


Figura IV.1.1.5. Análisis térmico gravimétrico de acetil acetato de circonio.



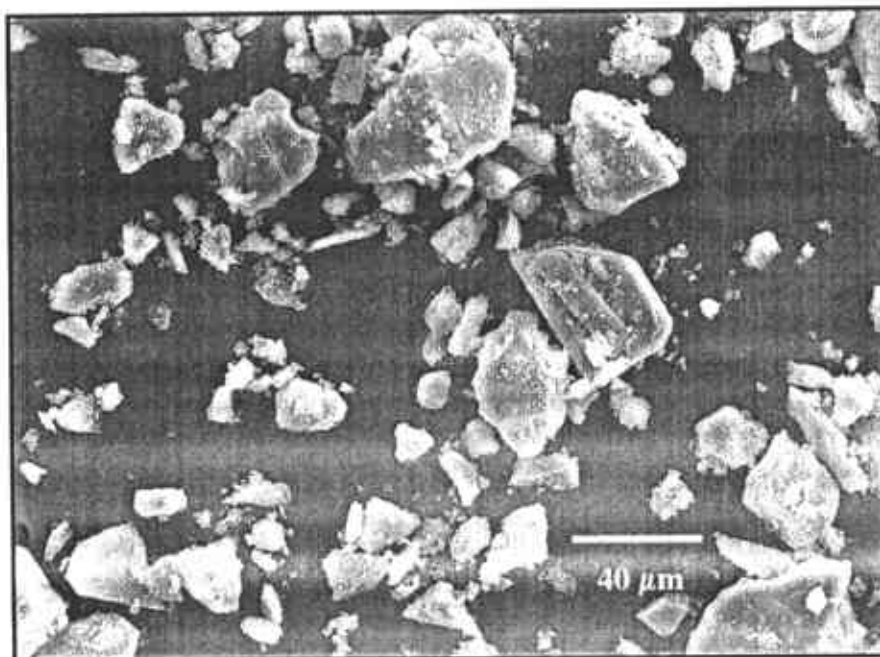


Figura IV.1.2.1. Micrografía de la morfología del acetato de calcio.

#### IV.1.2. Sal de Calcio

El acetato de calcio fue la sal precursora utilizada como dopante de la circonia y en su caracterización macroscópica se determinó que se trata de un polvo de color blanco, inodoro y mediante microscopía electrónica de barrido figura IV.1.2.1. se observa que está constituido de partículas de forma irregular con tamaños desde 5 hasta 50  $\mu m$  aproximadamente. Los elementos encontrados mediante EDS en este compuesto son calcio, oxígeno, carbón, sodio y magnesio, estos dos últimos en menor proporción y se muestran en la figura IV.1.2.2. Los picos de cobre y oro que aparecen, pertenecen al proceso de preparación de la muestra para su observación.

La descomposición térmica del acetato de calcio se puede observar en la figura IV.1.2.3., donde se aprecia que alrededor de los 180  $^{\circ}C$ , se desprende agua cristalina de la sal precursora, con una pérdida del 10 % en peso, a una temperatura alrededor de 500  $^{\circ}C$ ,

el acetato se descompone en carbonato de calcio, liberando el dióxido de carbono, hidrógeno gas y carbón, con una pérdida en peso del 42 %. Posteriormente a aproximadamente  $760\text{ }^\circ\text{C}$ , se descompone el carbonato para formar el óxido de calcio, con una pérdida en peso de 67%.

A continuación se muestran los mecanismos de reacción propuestos para la descomposición del acetato de calcio:

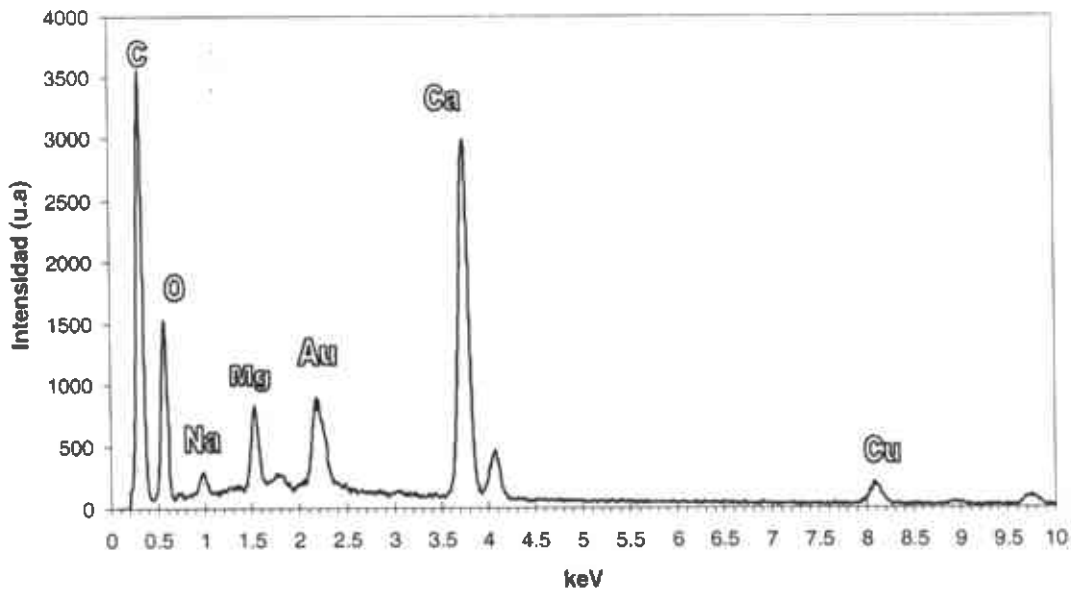
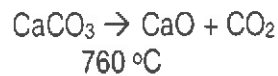
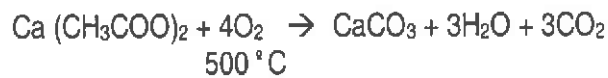


Figura IV.1.2.2.. Espectro de energía dispersiva del acetato de calcio.

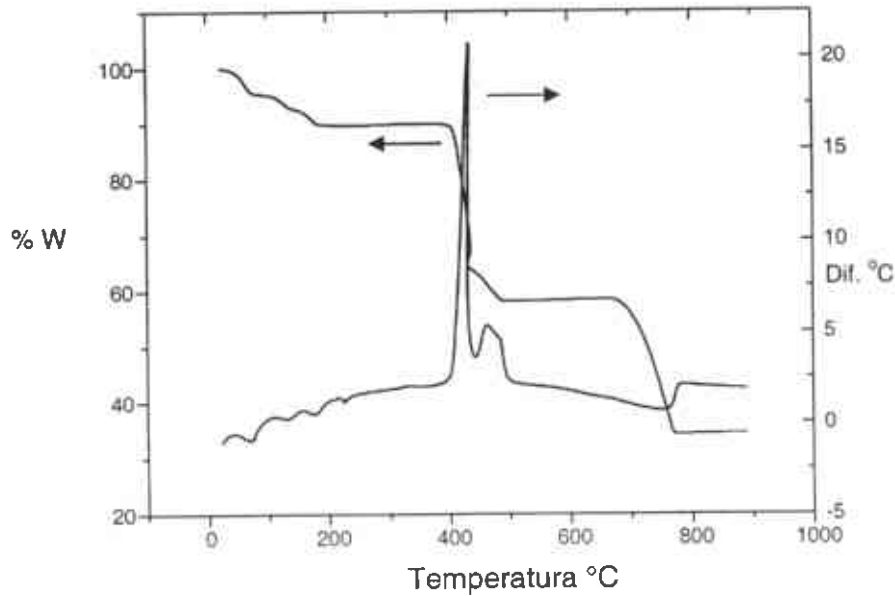


Figura IV.1.2.3. Análisis térmico gravimétrico de acetato de calcio.

#### IV.2. Preparación de polvos a partir de acetato de circonilo puro.

Los polvos obtenidos inicialmente fueron a partir de acetato de circonilo sin dopar con alta concentración de sal. En la figura IV.2.1.a se presenta la imagen de electrones secundarios de un microscopio electrónico de barrido de las partículas de óxido de circonio en forma de esferas colapsadas irregulares y con agujeros, obtenida a 550 °C, con un flujo de aire de  $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a partir de una solución concentrada  $0.35 \text{ mol dm}^{-3}$ . El tamaño de partícula característico oscila entre 5 y 20  $\mu\text{m}$ .

Se continuaron haciendo pruebas disminuyendo la concentración de la sal de 0.035, 0.017 y 0.006 mol dm<sup>-3</sup> (relaciones vol. sal:agua 1.5:100, 1.5:200 y 1:400, respectivamente) y temperaturas entre 350 y 650 °C, la morfología de las partículas obtenidas con concentraciones bajas de sal y bajas temperaturas es esférica, con una estructura amorfa y tamaño de partícula típico entre 20 y 500 nm. Una de las imágenes representativas de estas partículas se puede ver en la figura IV.2.1.b. La figura IV.2.2 presenta el patrón de rayos  $\chi$  característico de las partículas de circonia sin dopar, en el cual, se puede observar una estructura amorfa, para temperaturas del horno menores a 650 °C.

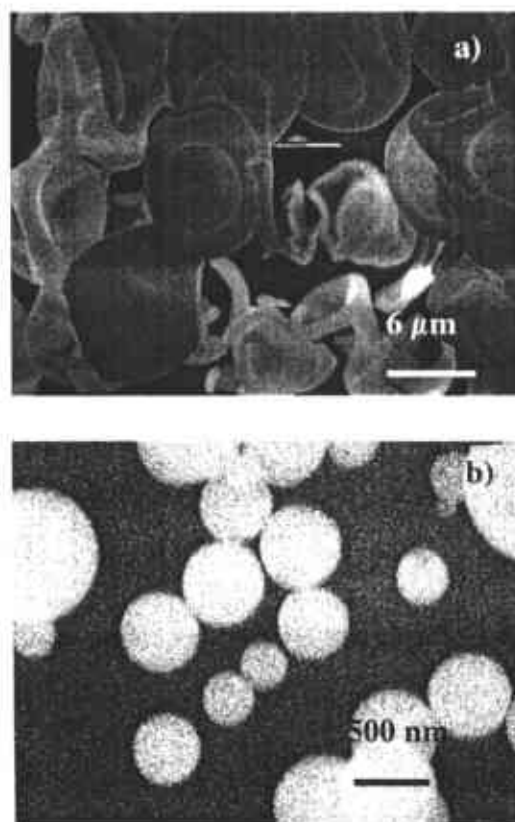


Figura IV.2.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) polvos iniciales 0.35 mol dm<sup>-3</sup> y b) concentración 0.035 mol dm<sup>-3</sup>. obtenidos por aspersión piroclítica.

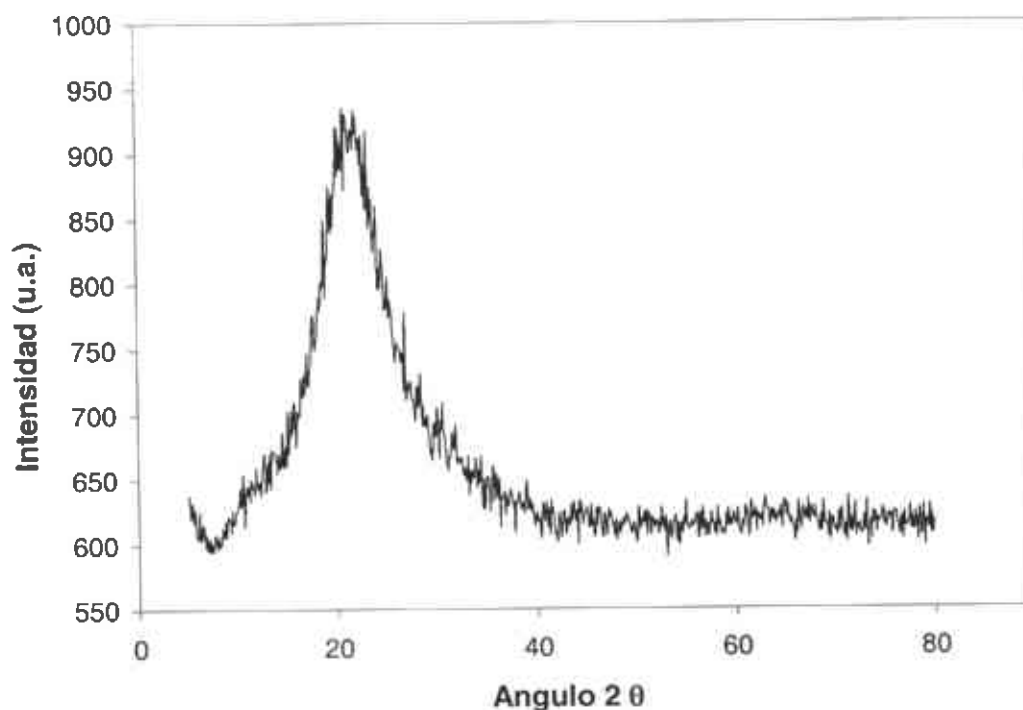
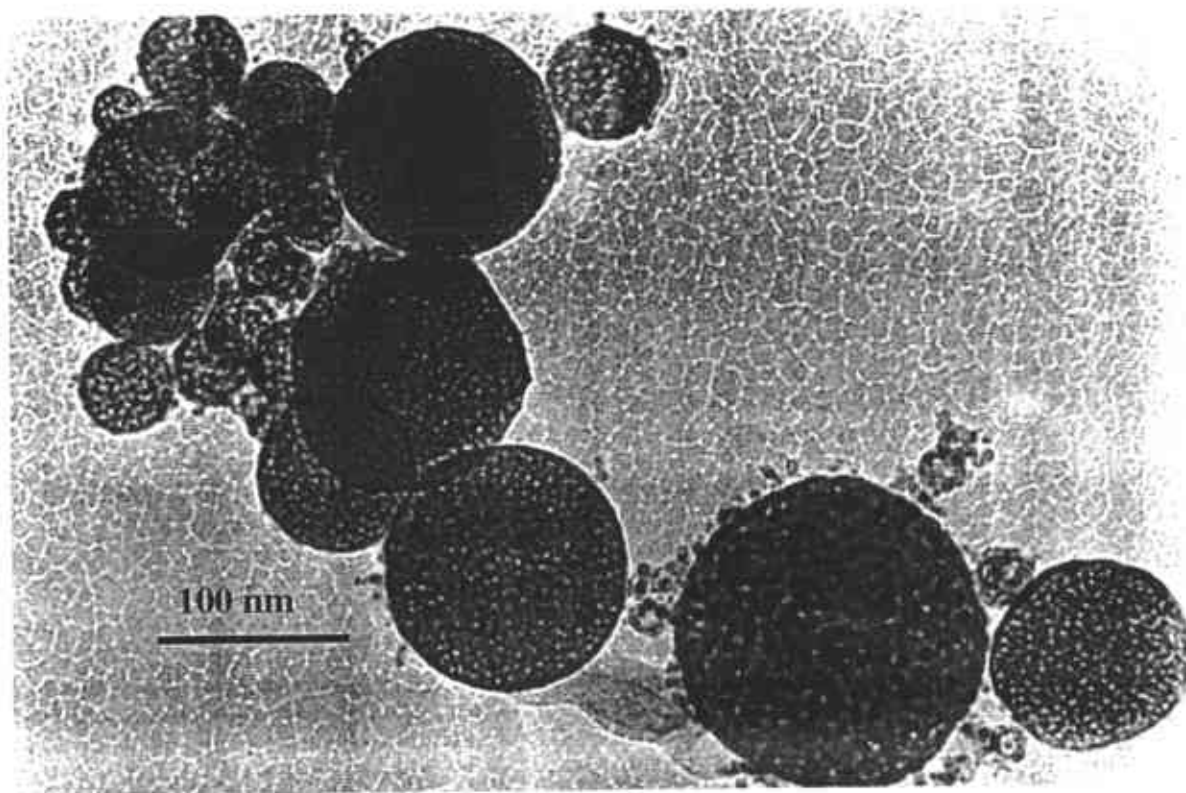


Figura IV.2.2. Patrón de rayos  $\chi$  de los polvos sin dopar obtenidos a bajas temperaturas.

#### IV.2.1. Preparación de polvos a partir de acetil acetato de circonio puro.

Otra de las sales empleadas fue el acetil acetato de circonio, usando soluciones con concentraciones de 0.01, 0.05 y 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Para estas concentraciones y a temperaturas por debajo de los 600 °C, se obtuvieron en general partículas de forma esférica y con estructura amorfa (figura IV.2.2.), posteriormente aumentando la temperatura a 800, 900 y 1000 °C y se observó que la morfología esférica se mantenía como se muestra en la figura IV.2.1.1.



*Figura IV.2.1.1. Morfología de partículas de circonia estabilizada con calcio  $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $4.6 \text{ kV}$ ,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ .*

### *IV.3. Polvos obtenidos a partir de acétil acetonato de circonio y acetato de calcio.*

*Una vez establecidas las concentraciones a las cuales los polvos tenían morfología esférica, las siguientes pruebas fueron realizadas dopando las soluciones con acetato de calcio en una relación molar al 14 % de  $CaO$ , las figuras IV.3.1.a y b muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB), donde se muestra la morfología esférica representativa de las partículas dopadas. En las imágenes se pueden observar algunas partículas irregulares y ahuecadas y la figura IV.3.2 representa el espectro de EDS*

característico para estas partículas, se puede ver que los elementos mayoritarios son oxígeno, circonio y calcio.

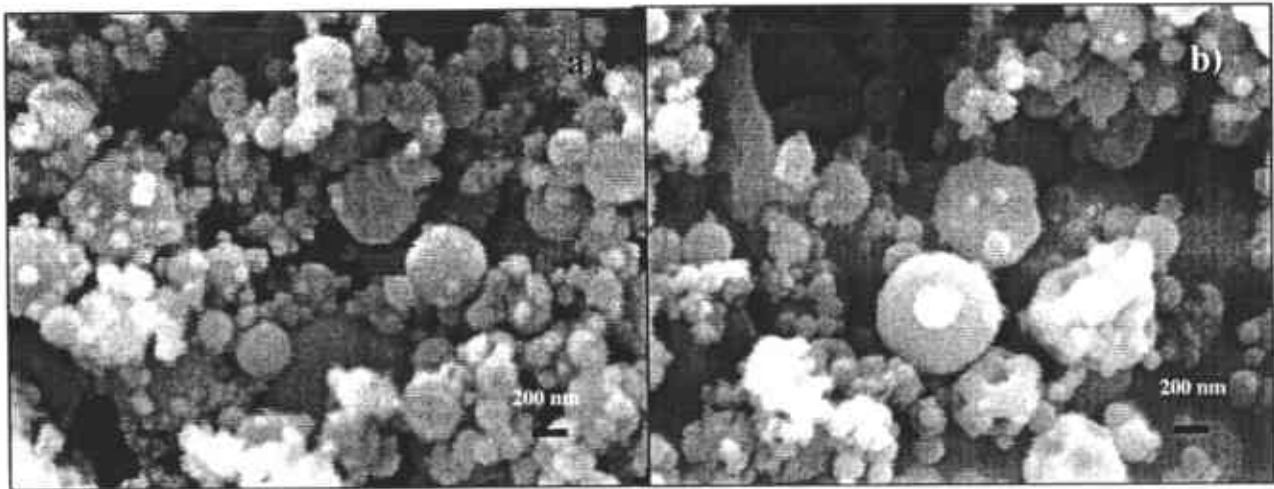


Figura IV.3.1. a y b imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas esféricas de polvos dopados en las que se han optimizando las variables en el proceso de aspersión pirolítica.

#### *IV.3.1. Caracterización de las partículas dopadas mediante MEB.*

*Las microfotografías representativas de los polvos (circonia estabilizada con calcio) CaSZ tomadas mediante MEB se muestran en las figuras IV.3.1. a y b, en estas se puede observar que la morfología predominante de las partículas es esférica, únicamente un número pequeño de estas, muestra una forma irregular y de agujero. Una de las características importantes de los polvos obtenidos mediante este método, es que son libres de aglomerados, tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha de alrededor de 57 nm. Ambas propiedades son aparentes en las microfotografías de MEB mostradas en la figura IV.3.1.a y b 2 y en la distribución de tamaño de partícula de la figura IV.3.1.1.*

(debido a que no se apreciaban muy bien las imágenes para partículas esféricas la distribución se hizo a partir de imágenes de MET) en la distribución de tamaño de partícula para la muestra A\* se observa una distribución estrecha y esta fue similar para las distribuciones de otras muestras a las mismas condiciones, lo cual nos indica que los mecanismos de formación de los polvos son los mismos, como se explicara en la discusión del trabajo.

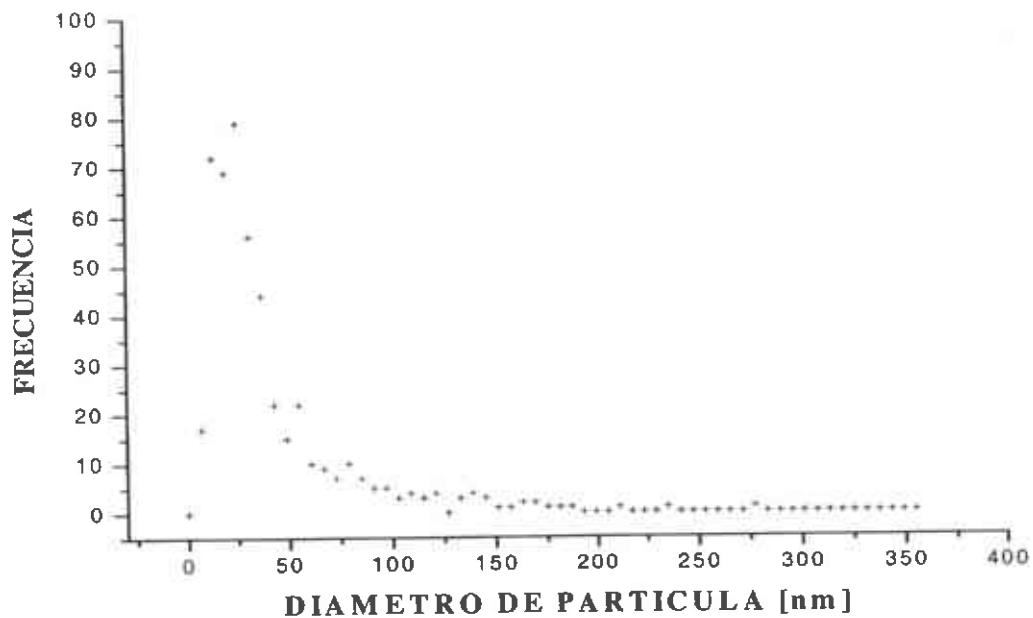


Figura IV.3.1.1. Distribución de tamaño de partícula característico de partículas dopadas con calcio, hecha a partir de imágenes de MET.

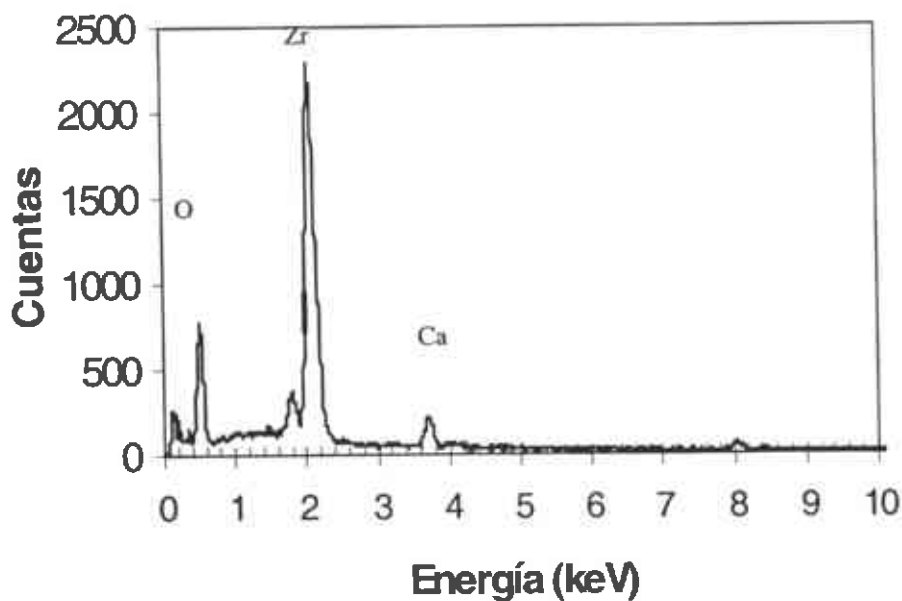
#### IV.4. Efecto del calentamiento de las soluciones en la concentración final de los polvos.

En la figura IV.4 1 se muestra el espectro característico de EDS de los polvos de CaSZ. Y de acuerdo a los porcentajes en peso obtenidos se observan dos casos, primero

A\* Obtenida a 6 dm<sup>3</sup>, 4.5 kV, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> y 1000 °C



cuando la solución inicial no es sometida a calentamiento, se tiene una proporción molar promedio en los polvos casi igual a la que se tiene en la solución precursora, Zr:Ca es aproximadamente igual a 0.86:0.14. Por otro lado, cuando la solución es calentada en un baño, a una temperatura alrededor de 50 °C, la proporción molar promedio de Zr:Ca en los polvos cambia en relación a la solución precursora, Zr:Ca siendo igual a 0.96:0.04. La razón de la variación en el contenido de calcio en la solución con la temperatura no es bien entendida. Una explicación es el cambio químico de las sales precursoras en la cámara de aspersión, debido al incremento de la temperatura, consecuentemente si se forma un componente volátil rico en calcio, las gotas y las partículas en ebullición tienen concentración más baja de este elemento. Por otro lado, podemos descartar una posible precipitación debido a que no se observaron residuos sólidos en los remanentes de las soluciones pulverizadas.



IV.4.1. Espectro característico del análisis de energía dispersiva de partículas esféricas de polvos iniciales disminuyendo la concentración de la solución y optimizando las variables en el proceso de aspersión pirolítica.

#### IV.5. Efecto del flujo de aire en el tamaño de gota.

Es importante considerar que los tamaños de partícula promedio (TPP) medidos de las microfotografías tomadas en el Microscopio electrónico de transmisión, en todas las muestras de CaSZ, fueron nanométricas, en el rango de 40 a 350 nm. Y de las mediciones de tamaño de gota y cálculos realizados se observó que las partículas obtenidas mediante aspersión pirolítica son más pequeñas comparadas con el tamaño promedio de partícula calculado de una conocida aproximación [43]. Las comparaciones se pueden apreciar en la tabla IV.5.1. Se tomaron en cuenta las siguientes variables para los cálculos, diámetro promedio de gota ( $d$ ), diámetro crítico ( $d_c$ ), diámetro máximo de la partícula esperado ( $D$ ), y el tiempo de residencia estimado ( $t$ ) de las gotas como una función del flujo de aire ( $\varphi_a$ ). La concentración de la solución fue 0.1 mol dm<sup>-3</sup>; el diámetro interno de la cámara de aspersión 37 mm; la longitud de calentamiento para la temperatura nominal del horno 0.3 m y el diámetro interno de la cámara de reacción 48 mm. La formación de TPP pequeños, puede ser atribuida a dos procesos, al rompimiento de la gota y a la evaporación de la sal precursora. Para los flujos de 8 y 10 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, el diámetro de gota promedio del aspersor es más pequeño que el tamaño crítico, por lo cual no se tiene una selección en el tamaño de gota con el sistema neumático utilizado.

$$d = 585 \sigma^{0.5} / (V \cdot \rho^{0.5}) + 597 (\eta / (\sigma \cdot \rho)^{0.5})^{0.45} (1000q_1/q_0)^{1.5}$$

Donde:

$d$  = diámetro de la gota ( $\mu\text{m}$ )

$\sigma$  = Tensión superficial de la solución dinas cm<sup>-1</sup>

$V$  = Dif. Entre la velocidad del flujo de gas y la solución m s<sup>-1</sup>

$\rho$  = Densidad de la solución

$\eta$  = coef. De viscosidad de la solución dinas s cm<sup>-2</sup>

$q_1$  y  $q_0$  son el flujo de la solución y el gas respectivamente (l min<sup>-1</sup>).

$\phi_A$ [dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]	d [μm]	d <sub>c</sub> [μm]	D [μm]	τ [s]
2	119	16	2.1	16.3
4	60	24	3.1	8.1
5	47	27	3.5	6.5
6	40	30	3.9	5.4
8*	30	36	3.9	4.1
10*	24	42	3.1	3.3

Tabla IV.5.1. Diámetro promedio de gota (d) diámetro crítico (d<sub>c</sub>) diámetro máximo de la partícula esperado (D) y τ tiempo de residencia estimado de las gotas como función del flujo de aire φ<sub>A</sub>

#### IV. 6. Efecto de la concentración en el tamaño de partícula.

Cuando se incrementa la concentración de la solución precursora, se tiene un aumento en el tamaño de las partículas y cambios en la morfología de estas. Esto puede tener su origen en la formación de una costra rápidamente en la superficie de la gota para soluciones de alta concentración. El solvente en la gota/costra, el cual no ha sido evaporado está encapsulado dentro de la costra al calentarse mientras atraviesa el horno se expande e incrementa el tamaño de los polvos. En condiciones óptimas de concentración una menor cantidad de agua es encapsulada en la gota y el espesor de la costra incrementa al mismo tiempo que se va evaporando el agua, lo cual nos ayuda a disminuir el efecto de expansión dentro de la partícula y por lo tanto disminuye el tamaño de los polvos.

De acuerdo a la teoría se dice que al aumentar el flujo disminuye el tamaño promedio de gota y en nuestro caso esto tiene que ver con la geometría y arreglo del sistema de aspersión utilizado. El efecto que tiene el cambio en la concentración en el tamaño de partícula nos dio los siguientes resultados. Para la concentración molar 0.01 M, tenemos

menor tamaño de partícula, (tamaño promedio de 79 nm), aumentando para las concentraciones 0.05 (tamaño promedio de 84 nm) y 0.1M (142 nm). En todas las partículas se tiene la presencia de cristales finos en el interior y de tamaño mas o menos homogéneo.

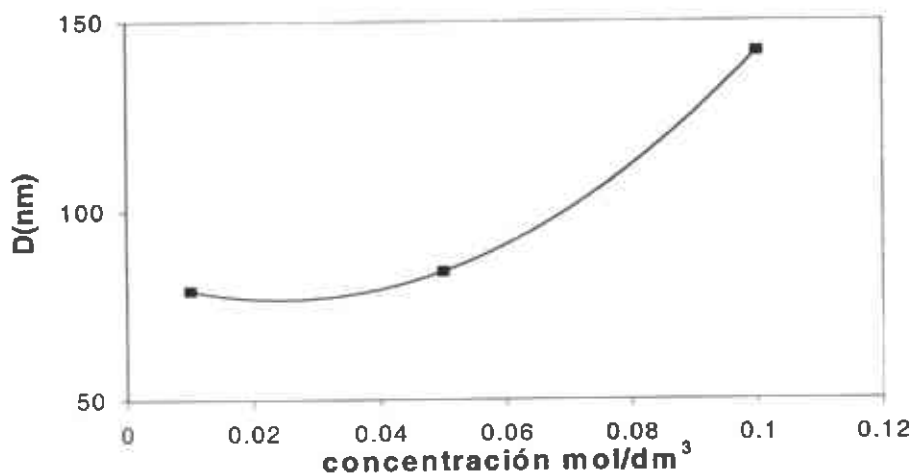


Figura IV.6.1. Efecto de la concentración en el tamaño de partícula promedio para polvos obtenidos a 900 °C, 6 kV, 6 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y 4.6 kV.

#### IV.7. Efecto del flujo de aire.

##### IV.7.1.a. En el tamaño promedio de partícula.

La dependencia del tamaño promedio de partícula como una función del flujo de aire se encuentra representada en la figura IV.7.1.a.1, las condiciones experimentales consideradas fueron las siguientes, concentración de la solución 0.05 y 0.1 mol dm<sup>-3</sup> sin calentamiento de la solución precursora, temperatura del horno 900 °C y el voltaje del precipitador electrostático de 6 kV. Para experimentos realizados sin calentamiento de la solución, se puede ver que el tamaño promedio de partícula inicialmente aumenta con el incremento del flujo de aire desde 2 hasta 8 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, para incrementos adicionales del

flujo ( $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) se tiene una disminución del TPP, como se observa en la figura IV.7.1.a.1.

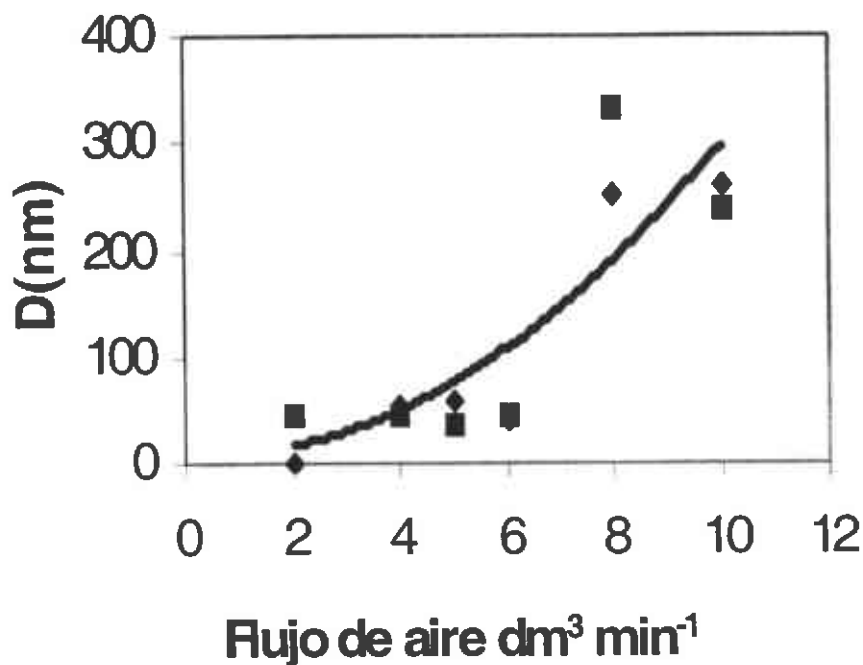


Figura IV.7.1.a.1. Efecto del flujo de aire en el tamaño de partícula promedio, los rombos corresponden a la concentración  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  y los cuadros a la composición  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### IV.7.1.b. En la morfología.

El análisis de la morfología de las partículas se realizó mediante Microscopía electrónica de transmisión (MET) para los polvos preparados a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una concentración de la solución  $0.05 \text{ moles dm}^{-3}$  y diferentes flujos de aire (4, 6, 8 y  $10 \text{ dm}^3$

$\text{min}^{-1}$ ). En la figura IV.7.1.b.1. se presenta las microfotografías MET de campo claro. Se puede apreciar que casi todas las partículas son esféricas, se observa un ligero aumento del tamaño de partícula al aumentar el flujo de aire (4 a 6). Sin embargo para flujos de 8 y  $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , se observa cierto cambio en la morfología de las partículas, siendo algunas de forma irregular.

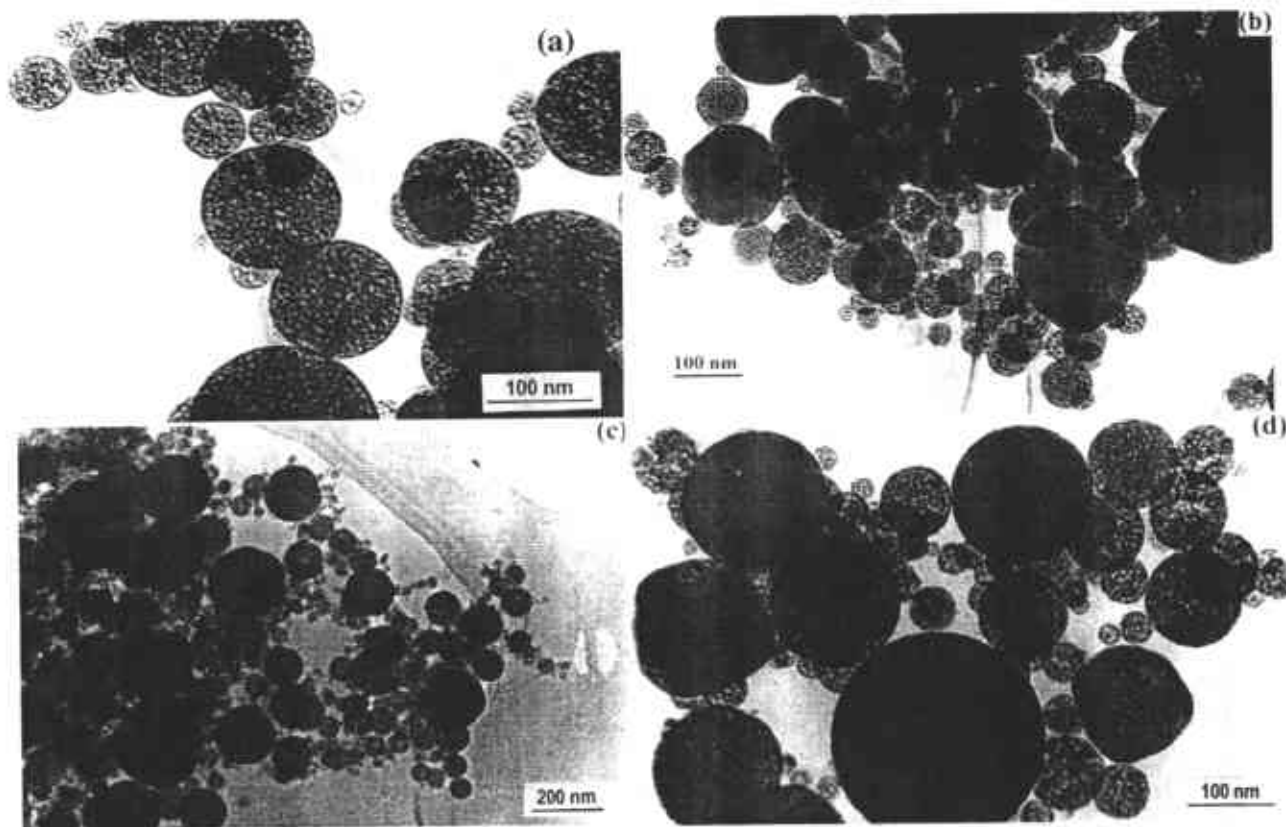


Figura IV.7.1.b.1. Microfotografía mediante TEM de partículas de circonia dopadas con calcio donde se observa el efecto del flujo del gas de arrastre en la morfología a) 4; b) 6; c) 8 y d)  $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

#### IV.8. Determinación de planos mediante imágenes de alta resolución.

En las imágenes de partículas tomadas a alta resolución en el microscopio electrónico de transmisión (MET), se observó que cada partícula está constituida por muchos cristales pequeños (menores a 10 nm), en los cuales se representan las distancias interplanares como se muestra en la figura IV.8.1. Las líneas observadas corresponden a los planos (200) de la fase cúbica (zona d). El tamaño de cristal estimado del análisis de difracción de rayos  $x$  fue casi constante para estas muestras, en el rango de 4 a 6 nm. Las líneas más gruesas corresponden a apilamiento de átomos marcadas como a.

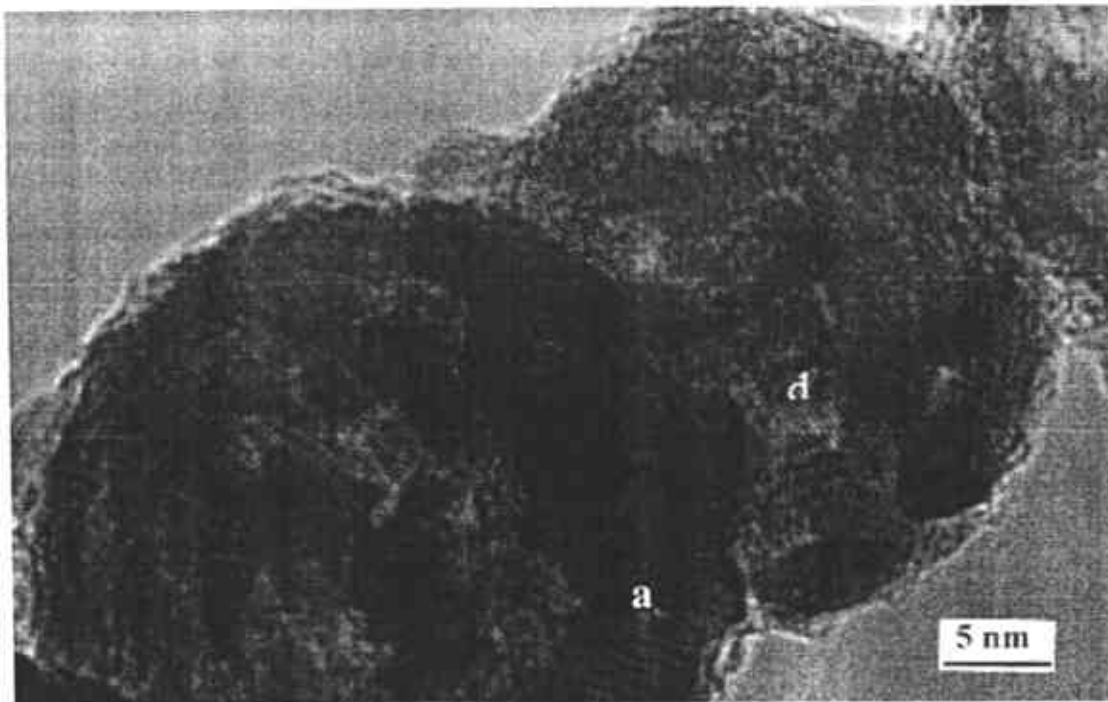


Figura IV.8.1 Microfotografía de alta resolución mediante TEM que muestra las distancias interplanares (0.24 nm) de partículas de circonia estabilizada con óxido de calcio obtenidas a 900 °C zona d. Y defectos de apilamiento en a.

#### *IV.9. Efecto de la temperatura en el tamaño promedio de partícula.*

*La variación del tamaño de partícula promedio como una función de la temperatura del horno (soluciones 0.05 y 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, sin calentamiento de la solución) son mostrados en la figura IV.9.1. En el primer caso, se muestra una disminución inicial en el TPP cuando la temperatura incrementa de 800 a 900° C y aumentando la temperatura a 1000 °C, se tiene un leve incremento en el TPP. Para la concentración 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, se observa una disminución del TPP cuando incrementa la temperatura en el horno.*

*En general el comportamiento que se tiene al aumentar la temperatura es una disminución del tamaño de partícula tanto para la concentración 0.05 como para la concentración 0.1M. Esto se debe a que al aumentar la temperatura vamos a tener una rápida evaporación del solvente en la superficie de la gota y por lo tanto se va a reflejar en una disminución del tamaño de partícula. Los tamaños de partícula para la composición 0.05M van de 49 a 86 nm, mientras que para la concentración 0.1M de 44 a 55 nm, por lo tanto se tiene una distribución de tamaños de partícula estrecha.*

#### *IV.9.1. Tamaño de cristales en función de la temperatura y el flujo de aire.*

*Como ya se mencionó las partículas obtenidas a 800, 900 y 1000°C tienen en su interior cristales de diferentes tamaños, el crecimiento de los cristales dentro de las partículas se muestra en las microfotografías de TEM figura IV.9.1.1, se puede observar que estos cristales tienden a crecer, cuando el flujo de aire disminuye y la temperatura del horno aumenta. Las figuras IV.9.1.1 a y b muestran imágenes de campo claro de los polvos obtenidos a 900 y 1000 °C, respectivamente. Para este caso, se observa un ligero incremento en el tamaño de cristal, entre 2-6 y 3-8 nm aproximadamente. En contraste*



con las muestras obtenidas a 900 °C y flujo de 2 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> el tamaño de cristal aumentó considerablemente hasta ~ 24 - 41 nm.

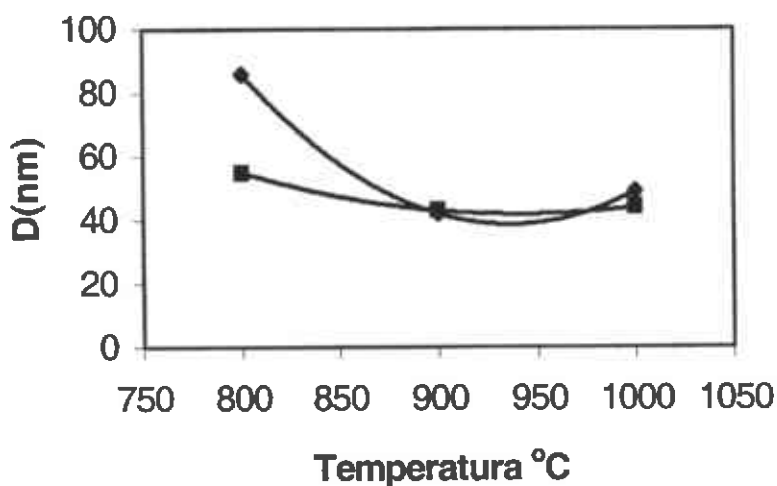
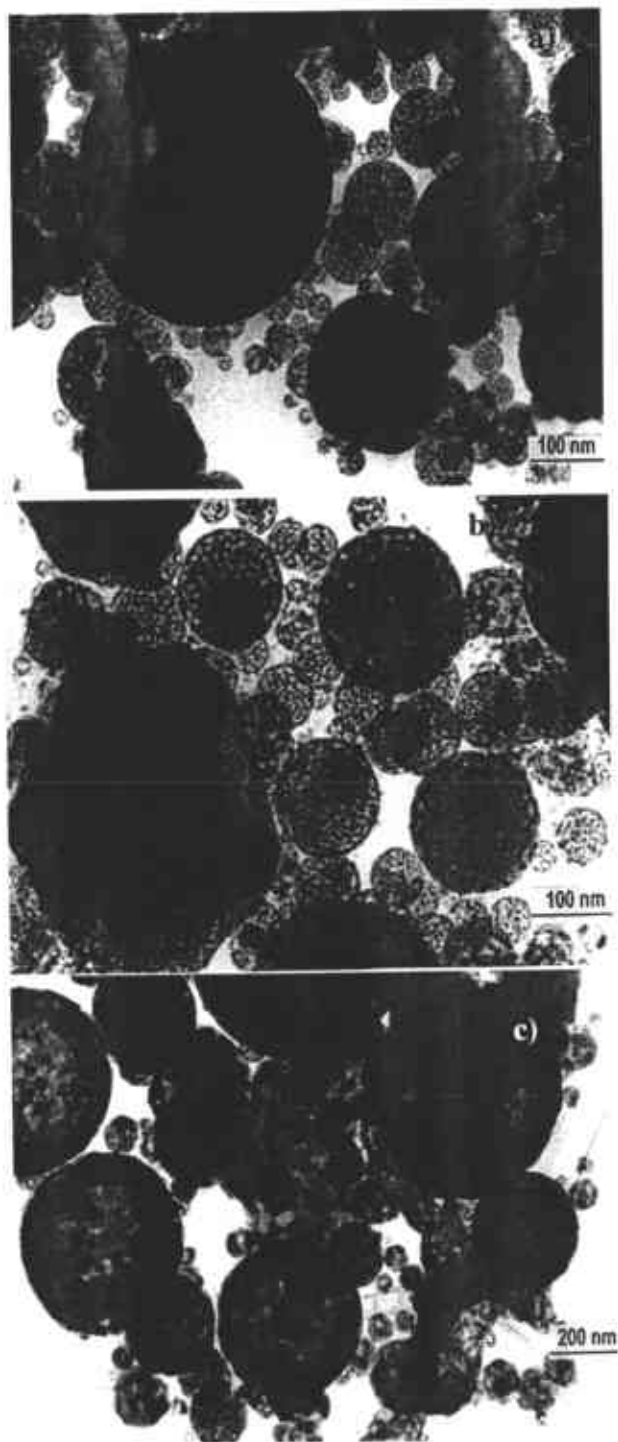


Figura IV.9.1. Efecto de la temperatura en el tamaño de partícula. Los rombos corresponden a la composición 0.05 y los cuadros a 0.1 mol/dm<sup>3</sup>, 6 dm<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup> y 4.6 kV.

Los cristales dentro de las partículas tienden a disminuir conforme aumenta el flujo de aire. Esto se debe a que a mayor flujo de aspersión, el tiempo de residencia en el reactor es menor y por lo tanto, no se les permite crecer a los cristales. En general, las partículas cristalinas observadas en el microscopio electrónico de transmisión mostraban en su interior cristales de entre 2 hasta aproximadamente 15 nm.



*Figura IV.9.1.1. Microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas, sintetizadas a a) 900 °C, 6 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; b) 1000 °C, 6 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y c) 900 °C, 2 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, concentración 0.1 mol dm<sup>-3</sup> y voltaje de 4.6 kV.*

#### *IV.10. Distribución de tamaño de partícula.*

*Es importante considerar la distribución de tamaño de partícula de los polvos, ya que de esto depende qué técnica de formación o consolidación se usará para la obtención del producto final. En la etapa de consolidación el objetivo principal es llevar a cabo el empaquetamiento, de tal forma que el encogimiento y retención de porosidad resulten mínimos durante la densificación. Cuando se tiene un solo tamaño de partícula no se llega a obtener un buen empaquetamiento. El empaquetamiento que se logra con partículas de un solo tamaño resulta con porosidad del 30 %. Adicionando partículas de un tamaño equivalente a los poros más grandes la porosidad se reduce al 26%. Adicionando un tercer tamaño de partículas aún más pequeño puede reducirse el volumen de poros a 23%.*

*Por lo tanto, para llevar a cabo el empaquetamiento máximo de partículas, será necesario utilizar todo un rango de tamaño de partículas. Para lograr una resistencia máxima se requiere un control óptimo en la distribución de tamaño de partícula.*

*Los datos obtenidos de la distribución de tamaño de partícula para las diferentes muestras se observan en la figura IV.10.1 que corresponde a la distribución de tamaño de partículas donde el 10 % (en volumen) de las partículas están debajo del valor reportado, la muestra eaazc06 tiene el valor más alto de 559 nanómetros (nm), seguida de la 05, 04, 08, 10 y 26 con valores de 525, 519, 519, 435 y 413. Los valores para el resto de las muestras están en el rango de 246 a 352. La figura IV.10.2. corresponde a la distribución donde el 50% de las partículas están por debajo del valor, se tiene el mismo comportamiento para las muestras eaazc06 seguida de la 10, 05, 08, 04 y 26 con valores de 672, 612, 602, 595, 577 y 533. Para el porcentaje del 90 por ciento, las partículas de las muestras eaazc06 y 10 presentaron los valores mas altos 745 y 733 nm, para el resto de las muestras los valores están entre 582 y 645 nm.*

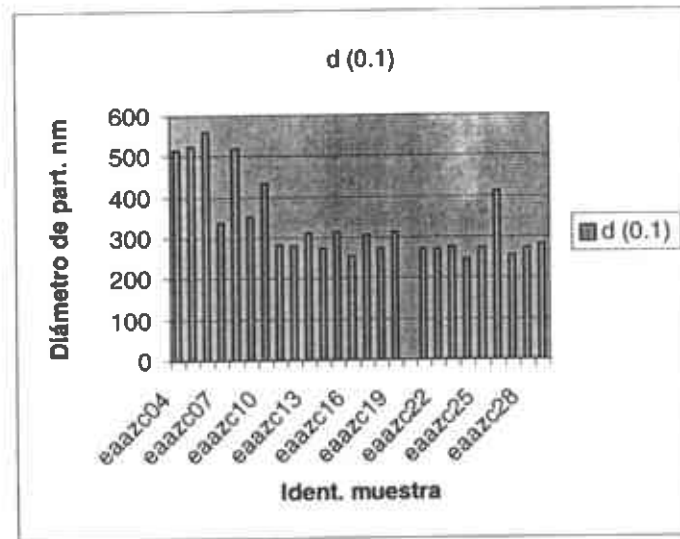


Figura IV. 10.1. Distribución de tamaño de partícula para el 10 % en volumen.

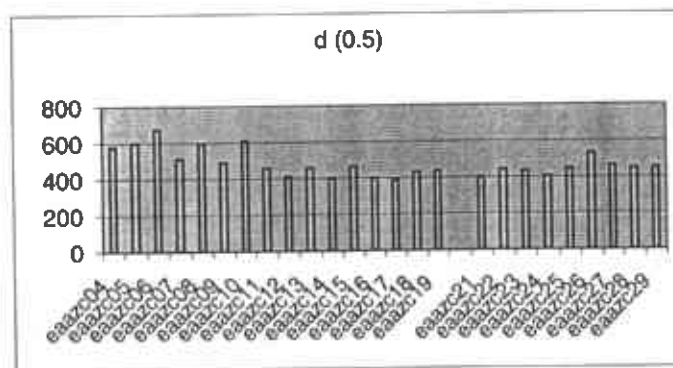


Figura IV 10.2. Distribución de tamaño de partícula para el 50% en volumen.

A pesar de que se utilizó un filtro y ultrasonido para obtener un resultado más preciso en el tamaño de partícula, se observa que hubo formación de aglomerados ya que de acuerdo a las imágenes observadas mediante microscopía electrónica de transmisión, se pueden observar que los tamaños de partícula obtenidos son menores a los que se reportan mediante esta técnica.

#### *IV.11. Efecto del flujo y voltaje en la recuperación.*

##### *IV.11.1. Efecto del flujo.*

*La figura IV.11.1.1. muestra el comportamiento del porcentaje de recuperación PR en función del flujo de aire de las soluciones 0.05 y 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, es observado un incremento del PR en el rango de 3 a 10 por ciento cuando el flujo incrementa. Esta tendencia esta relacionada al hecho de que un valor de flujo alto puede arrastrar partículas más grandes con más peso, lo cual es consistente con la variación experimental del tamaño de partícula promedio con el flujo de aire.*

##### *IV.11.2. Efecto del voltaje.*

*Para mostrar el efecto del voltaje se fijo la temperatura en 900 °C, flujo de 6 dm<sup>3</sup> m<sup>-1</sup> y se varió el voltaje tomando los siguientes valores 0, 2.5, 4.5, 5 y 6 kV, para las concentraciones de 0.05 y 0.1M. Al aumentar el voltaje en el precipitador se tiene un mayor porcentaje de recuperación en ambas concentraciones y el mayor porcentaje se obtuvo para la concentración de 0.05 M. La eficiencia de recolección del precipitador electrostático es principalmente gobernada por el transporte de partículas debido al flujo y al campo electrostático, por lo que un campo electrostático alto incrementa la recuperación, como se muestra en la figura IV.11.2.1. Es importante mencionar que, el voltaje aplicado al precipitador está limitado por la geometría del mismo, no se puede aplicar más voltaje debido a las descargas eléctricas que se generan entre el cátodo y el ánodo. Otra de las observaciones es que el precipitador electrostático colecta más partículas pequeñas, que partículas grandes con el incremento del voltaje.*

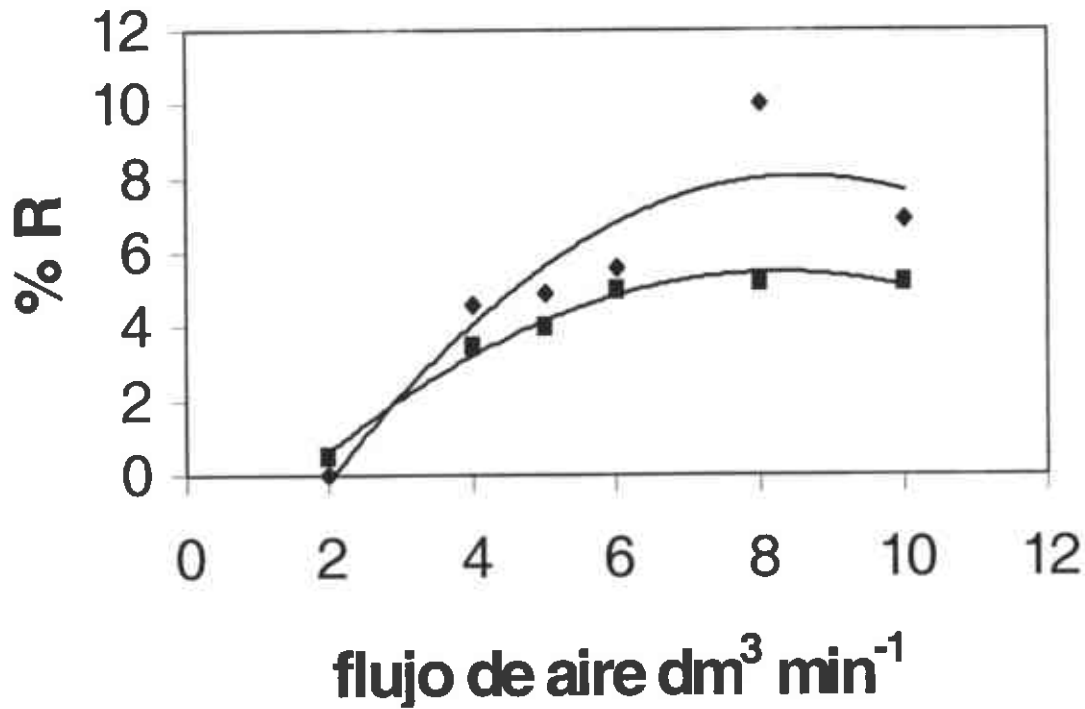


Figura IV.11.1.1. Representación del porcentaje de recuperación con la variación del flujo de aire a 900 °C, 4.6 kV, Los rombos corresponden a las concentraciones 0.05 y los cuadros a 0.1 mol/dm<sup>3</sup>.

#### IV.12. Efecto del voltaje en el tamaño de partícula.

Los tamaños de partícula promedio obtenidos mediante TEM, para los experimentos a diferentes voltajes y manteniendo el flujo en 6 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y temperatura de 900 °C, nos muestran que a menor voltaje tenemos en general un tamaño de partícula mayor. Teniendo una limitante de un voltaje máximo de 6 Kv por la geometría del sistema.

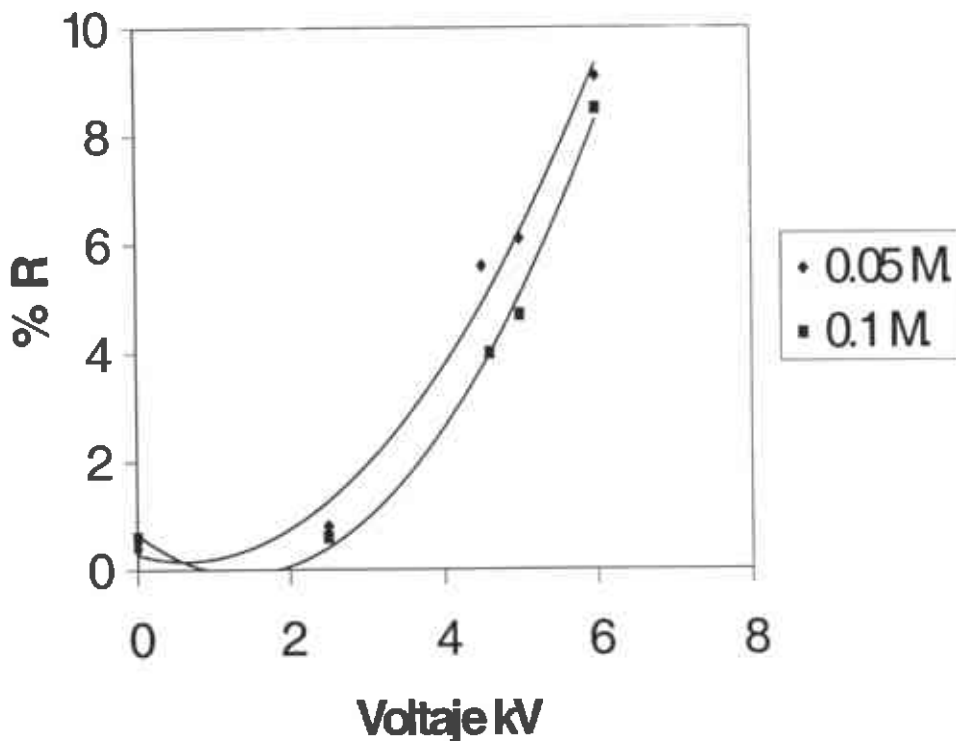


Figura IV.11.2.1. Representación del porcentaje de recuperación variando el voltaje.

#### IV.13. Efecto de la temperatura del horno en el porcentaje de recuperación.

Las concentraciones analizadas fueron 0.05 y 0.1 mol  $dm^{-3}$ , el mayor porcentaje de recuperación se tuvo para las muestras con concentración molar de 0.05 mol  $dm^{-3}$ . La tendencia para ambos casos es que al aumentar la temperatura se tenga un menor porcentaje de recuperación, la figura IV.12.1. representa este comportamiento.

### 900 C, 4.6 kv

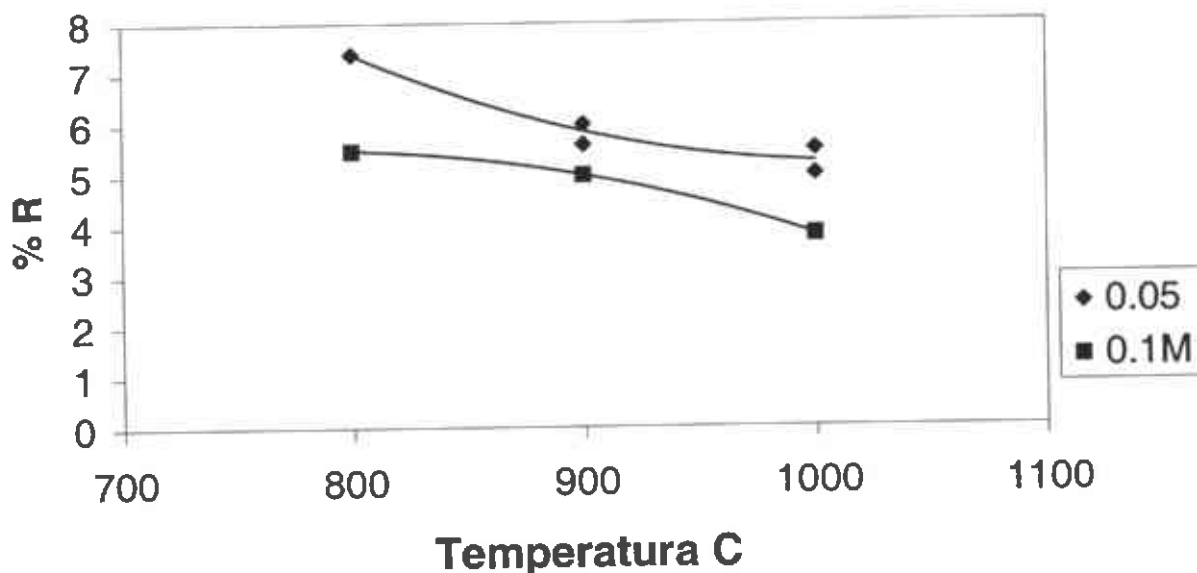
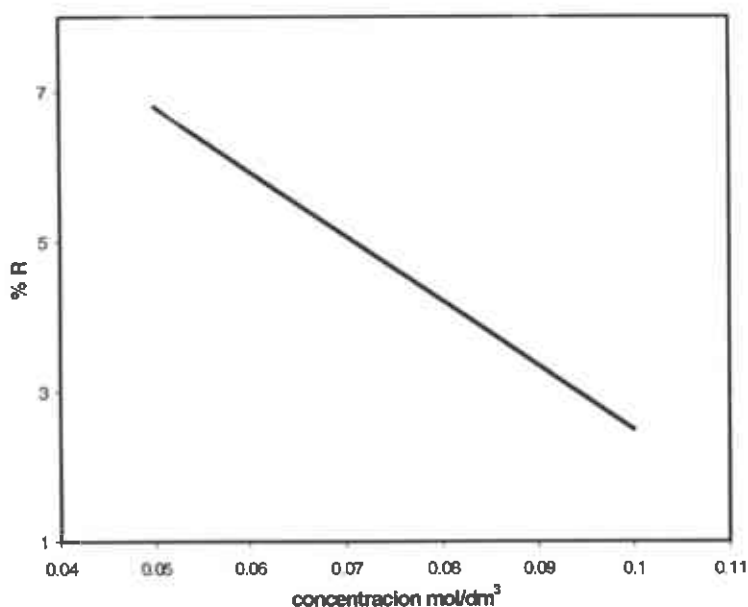


Figura IV.13.1. Efecto de la temperatura en el porcentaje de recuperación.

#### IV. 14. Efecto de la concentración de la solución en la recuperación.

Obteniendo el flujo para el cual se observaron las mejores propiedades, se fijaron condiciones de temperatura y voltaje, y se evaluó el efecto de la concentración de la solución con la recuperación. Para las concentraciones 0.01 y 0.1 mol  $dm^3$ , se tuvo baja recuperación, comparadas con la concentración 0.05. Para en el caso de la concentración 0.01 no se incluye dentro de la grafica ya que no se observó polvo en el tubo recolector, debido a la baja concentración de la sal. Se observa que en general para la concentración de 0.1 M la recuperación es menos de la mitad que para la concentración 0.05M, una de las explicaciones es que como las partículas son de mayor tamaño se caen de los electrodos y son arrastradas por el flujo.





*Figura IV.14.1. Efecto de la composición en el porcentaje de recuperación para las concentraciones 0.05 y 0.1M.*

#### *IV.15. Caracterización cristalográfica del material.*

##### *IV.15.1. Determinación de las fases.*

*Los polvos obtenidos inicialmente sin dopar y a bajas temperaturas 300, 400 y 500 °C, tenían una estructura amorfa como se pudo observar en la figura IV.2.2, la cual nos muestra un difractograma característico de bajas temperaturas. Los polvos obtenidos a mayores temperaturas 800, 900 y 1000 °C y dopados con calcio, ya muestran cristalización y se encontraron la fase cúbica y tetragonal. Por lo tanto, estamos hablando de un material parcialmente estabilizado CaSZ, figura IV.15.1.1. Haciendo una estimación de la proporción de estas fases con el método Rietveld nos indica que la*

proporción de la fase tetragonal presente esta alrededor de 5 % en peso. La identificación de la fase fue comprobada mediante los patrones de difracción de electrones (SAED) mostrados en la figura IV.16.1.y la tabla IV.16.1.

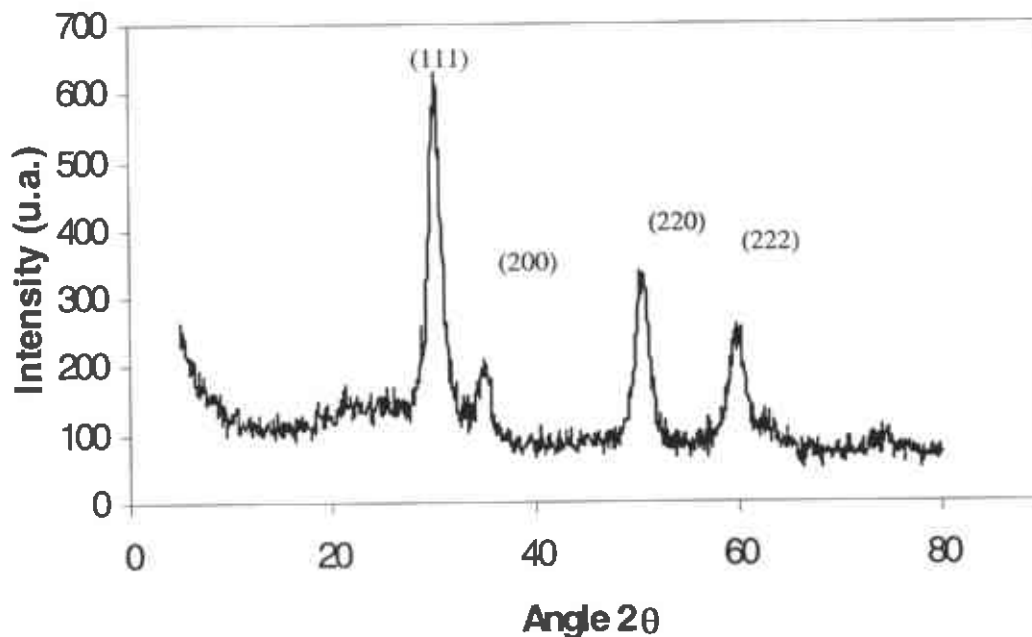


Figura IV.15.1.1. Patrón de difracción característico de CaSZ.

#### IV.15.2. Determinación del tamaño de cristal.

Como ya se mencionó cada partícula en su interior esta constituida por pequeños cristalitos con un tamaño de alrededor de los 10 nm. Del análisis de rayos  $x$  mediante Rietvelt tomando el difractograma de la figura IV.15.1.1., se estimó el tamaño del cristal para la muestra encontrándose que el tamaño de cristal esta entre 4 y 6 nm.

#### IV.16. Caracterización mediante TEM

Se analizaron los patrones de SAED (difracción de electrones de área selecta) a cada una de las muestras y se comprobó la existencia de la fase cúbica y tetragonal, esta última en menor proporción. La tabla IV.16.1 muestra las distancias interplanares calculadas de los patrones SAED para los polvos de CaSZ obtenidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.05\text{ mol dm}^{-3}$ ;  $4.6\text{ kV}$  y diferentes flujos de aire (A 4; B 6; C 8 y D  $10\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ ).

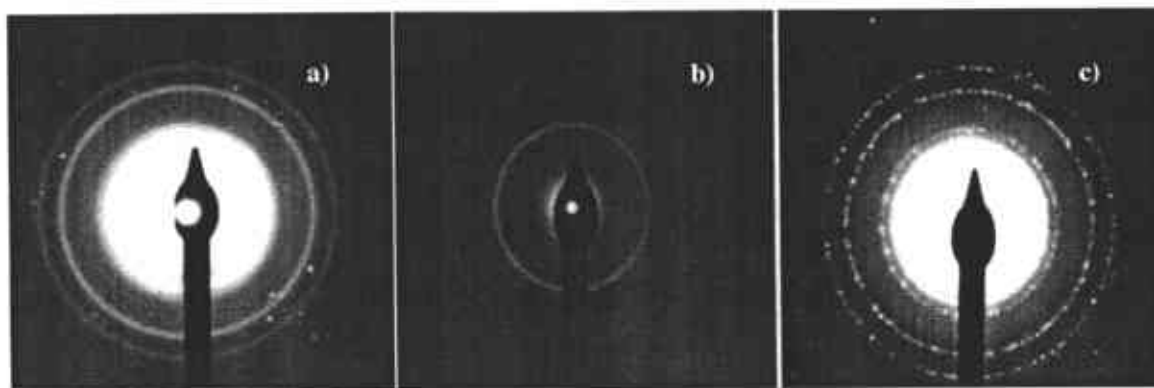


Figura IV.16.1. Patrón de difracción de electrones característico de partículas de CaSZ.

Fase	h	k	L	D	(nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)
				ICDD		experimental	experimental	experimental	experimental
						A	B	C	D
Cúbica	1	1	1	0.2961	0.2968	0.2968	0.2986	0.2986	
Tetragonal	1	1	0	0.2574	0.2626	0.2586	0.2572	0.2586	
Tetragonal	1	1	2	0.1841	0.1844	0.1824	0.1851	0.1831	
Cúbica	3	1	1	0.1548	0.1553	0.1548	0.1558	0.1553	
Cúbica	4	0	0	0.1284	-	-	-	0.1239	

Tabla IV.16.1. Cálculo de las distancias interplanares a partir de los patrones de difracción de área selecta.

#### *IV. 17. Medición de temperaturas dentro del horno.*

*Para tener una idea más clara de los procesos que se llevan a cabo dentro del horno, fueron obtenidas las temperaturas dentro del mismo fijando una temperatura de 900 ° C. El perfil de temperatura con los datos obtenidos de las mediciones de temperatura, se pueden observar en la figura IV.17.1. Las lecturas fueron tomadas a 10 cm de separación en la parte superior e inferior del horno y dentro del reactor de cuarzo muy cerca de la boca del tubo de vycor. Vemos un aumento de la temperatura en el centro del horno, que confirma las especificaciones de diseño del proveedor. Para el punto central superior obtuvimos una diferencia de más de 61 grados, en el extremo superior izquierdo de 59, extremo superior derecho 63, en la entrada superior izquierda la temperatura bajo 82 grados y en el lado derecho 28 grados. La diferencia en temperaturas se deben a la entrada de solución fría en el extremo izquierdo y a que los extremos del horno no se encuentran totalmente aislados.*

*Para los puntos inferiores en el centro se tuvo un aumento de temperatura de 32 a 62 grados y en los extremos una disminución de 32 grados en el lado izquierdo y de 116 en el lado derecho. El aerosol que entra a través del tubo de vycor al reactor 5 centímetros tenía la temperatura más baja debido a que la solución se encuentra a temperatura ambiente y baja la temperatura al entrar al horno 763 °C, que es una diferencia de 137 grados. En los extremos del horno generalmente vamos a tener bajas temperaturas debido al intercambio de calor con el medio.*

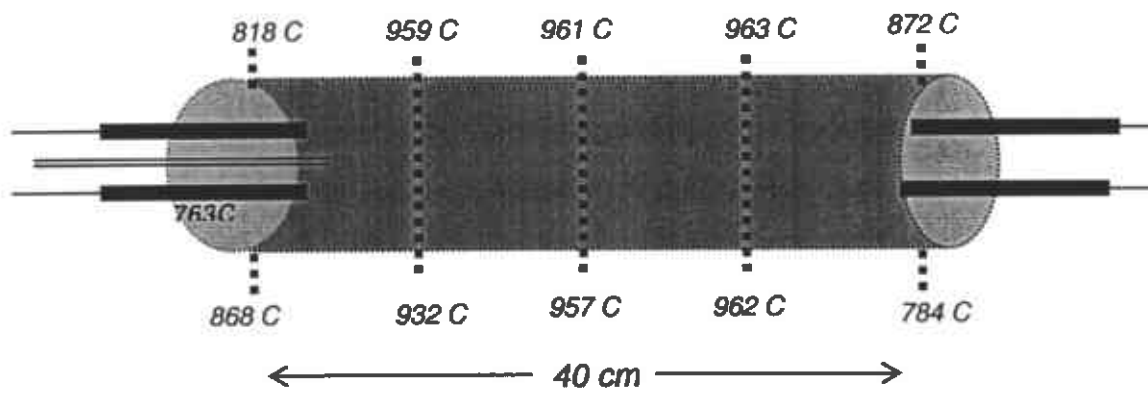


Figura IV. 17.1. Perfil de temperaturas en el horno para  $900^{\circ}C$  ( $1173^{\circ}K$ )

#### IV.18. DISCUSION

Las características de los polvos preparados mediante aspersion pirolítica están determinadas mediante un efecto combinado del tamaño de gota generado en el aspersor, el tamaño de gota efectivamente transportado a la cámara de reacción, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento de la gota en la cámara. Los parámetros antes mencionados también dependen de la geometría del sistema, principalmente en las cámaras de reacción y aspersion, la composición y concentración de la solución, el flujo de aire y la temperatura del reactor.

Se sabe que para sistemas de aspersion neumático, el tamaño de las gotas disminuye cuando el flujo de aire incrementa[43]. Si las gotas esreadas son enfocadas directamente hacia la cámara de reacción, el tamaño de las gotas corresponde a lo mencionado anteriormente. Sin embargo, en el sistema usado, el atomizador esprea hacia abajo del contenedor con la solución y el aerosol generado es arrastrado fuera en dirección ascendente mediante el flujo de aire. En este tipo de arreglo, ocurre una selección del tamaño de gota debido al efecto combinado de las fuerzas gravitacional y de Stokes[44]. Cuando estas fuerzas alcanzan el equilibrio la gota viaja con una velocidad constante y el tamaño de partícula va a ser una función de ésta. Por lo tanto, únicamente las gotas más pequeñas con cierto tamaño crítico pueden ser arrastradas a la cámara de reacción. Este tamaño crítico depende del flujo de aire y para flujos bajos y medios ( $0 < \varphi_A < 8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) se tiene un comportamiento contrario al convencional, ya que el tamaño de gota promedio incrementa con el incremento del flujo. Únicamente si el flujo de gas incrementa arriba de  $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  no se da una selección y el tamaño de gota promedio disminuye con el incremento del flujo. El tiempo de residencia de las gotas, en la región de alta temperatura del horno cilíndrico fue estimado como una función de la velocidad del flujo del gas de arrastre, tomando en cuenta la geometría del reactor, para esta estimación no fue

considerada la corrección de expansión del gas, los resultados se muestran en la tabla IV.5.1. Si tomamos en cuenta esta expansión el tiempo de residencia real puede ser 25 veces más pequeño que el estimado aquí, de acuerdo a resultados de Milosevic y colaboradores[45]. En resumen la velocidad de calentamiento de la gota ha sido estimada considerando la distribución de temperatura del horno, velocidad del flujo y la geometría en la cámara de reacción. De esto podemos concluir que bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, la rapidez de calentamiento es del orden de cientos de °C s<sup>-1</sup>.

El tamaño de partícula promedio en las muestras preparadas en este trabajo fue considerablemente más pequeño, que el calculado del tamaño de gota crítico y promedio tabla IV.5.1. Y los resultados obtenidos pueden ser explicados mediante dos mecanismos posibles. El primero considerando que una gota no se convierte en una única partícula, debido a un importante rompimiento de gotas[43] y/o a una ebullición explosiva[46]. Estos fenómenos muy probablemente fueron producidos cuando la gota viajaba dentro de la boquilla antes de ser inyectada a la cámara de reacción. Para esta etapa el tiempo de residencia (aprox. 10<sup>-3</sup>) es más corto que el tiempo de secado (aprox. 0.1 s) y la velocidad de calentamiento muy alta (>10<sup>5</sup> °C s<sup>-1</sup>) en estas condiciones una vigorosa ebullición puede suceder dando como consecuencia el rompimiento de las gotas.

El segundo mecanismo puede ocurrir después de la deshidratación de la gota- partícula al comienzo de su recorrido por la cámara de reacción. Debido a la alta temperatura y a la gran área superficial de las partículas de la sal precursora, la velocidad de evaporación total puede ser extremadamente alta, dando como consecuencia el desprendimiento del material precursor o la formación de muchas partículas ultra finas. Este mecanismo también fue sugerido para polvos de óxido de cinc por Liu y colab.[47] Se espera que la evaporación del precursor sea más intensa para flujos de aire bajos i.e. cuando el tiempo de

residencia en la cámara de reacción fue alto. Además para las soluciones más concentradas, las gotas tienden a evaporar el solvente más rápidamente, así éstas forman partículas de sal precursora más fácilmente y consecuentemente la velocidad de evaporación del precursor incrementa. Los resultados experimentales son consistentes con las dos consideraciones antes mencionadas. Primero el tamaño de partícula promedio fue bajo para flujo de aire menor a  $6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  (ver figura IV.7.1.1), adicionalmente, el tamaño de partícula promedio aumenta con el incremento de la concentración de la solución (figura IV.6.1). El hecho del que el porcentaje de recuperación parcial sea más bajo sugiere que una alta proporción del material precursor se pierde mediante evaporación del mismo. Además, la variación del porcentaje de recuperación con el flujo y la concentración de la solución es consistente con estos argumentos. Es observada una disminución del porcentaje de recuperación para flujos bajos (figura IV.11.1.1), cuando el tiempo de residencia aumenta y consecuentemente la velocidad de evaporación de la sal precursora incrementa.

### *Morfología*

Los mecanismos propuestos para la formación de las partículas nanométricas nos dicen que el primer proceso es la deshidratación que incluye la liberación del agua del solvente y el agua cristalina, el segundo es la reacción pirolítica mediante la cual la circonia es producida. Y el tercero es la cristalización, estos dos últimos procesos se llevan a cabo simultáneamente, como se ilustra en la figura IV.1.

La velocidad de deshidratación va a depender de la velocidad de evaporación de las moléculas de agua en la superficie de las gotas y la velocidad de difusión de las moléculas



de agua dentro de ellas. Cuando la velocidad de evaporación es mucho mayor que la de velocidad de difusión en el producto final se encuentran partículas con agujeros

Después de que el primero y segundo proceso han terminado, las moléculas de óxido de circonio son formadas en el cuerpo madre, la cual es solo una gota de niebla seca.

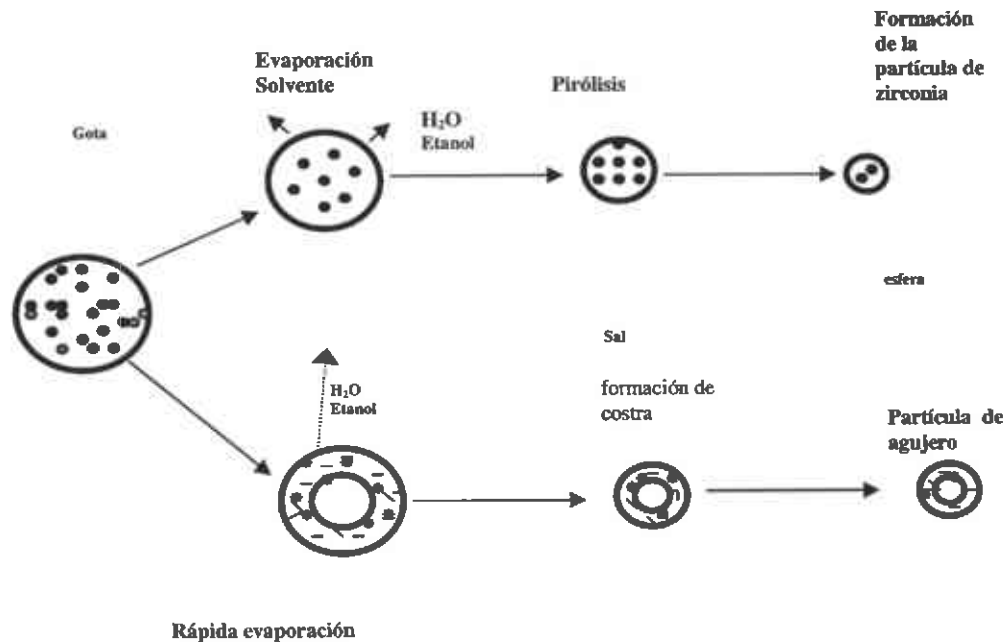


Figura IV.18.1. Representación esquemática de los mecanismos de formación de partículas de  $ZrO_2-CaO$ .

La formación de partículas huecas está relacionada a la supersaturación del soluto en la formación de una costra en la superficie de ésta [20], la cual depende de la velocidad de evaporación del solvente y de la resistencia y permeabilidad de la costra. Cuando la concentración de la solución precursora es bastante alta, la costra se forma fácilmente en la superficie de la gota. Además de que, el solvente encapsulado dentro de la costra se expande con el calentamiento e incrementa su tamaño para después explotar y liberar el

*solvente formando partículas ahuecadas que en ocasiones llegan a romperse y forman partículas irregulares. Se cree que la influencia del tiempo de residencia es mayor cuando es menor que el tiempo necesario para una completa evaporación del solvente. En este caso, para flujos de aire lo suficientemente altos el tamaño de partícula tiende a crecer, porque la formación de la costra ocurre más rápidamente mediante el efecto combinado de bajo tiempo de residencia y alta velocidad de calentamiento, lo cual contribuye a formar partículas huecas.*

## V. SIMULACION DEL SISTEMA DE ASPERSION

### V.1. Objetivos de la simulación.

En este capítulo se presenta el trabajo de simulación del proceso de formación de partículas que se realizó para obtener un mejor entendimiento de dicho proceso. En la primera sección se describe el modelo conceptual de dicho proceso que se usó en las simulaciones. En la sección que sigue se describen las ecuaciones que representan al modelo conceptual. Posteriormente se bosqueja el método de solución y su implementación mediante un paquete de dinámica de fluidos computacional comercial. Finalmente, en la última sección de este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Se espera que el modelo pueda dar la distribución de temperatura a lo largo del proceso, cómo es el comportamiento del flujo, cómo se dispersan las partículas en el sistema, y detalles de los procesos por los cuales pasan las gotas hasta llegar a formar las partículas (composición, masa, diámetro, temperatura y velocidad).

El objeto de la simulación es el de poder llevar a cabo análisis paramétricos que nos permitan tener un mejor control de las características de las partículas obtenidas.

Cuando ya se ha obtenido un modelo que representa al sistema físico real suficientemente bien con respecto a lo que se obtiene experimentalmente, las variables de mayor influencia se cambian sistemáticamente para ver su efecto sobre el sistema, en este caso se como parámetros de diseño se podrían elegir el flujo de aire, la temperatura del horno, la concentración de la solución y hasta cambiar de geometría y observar los cambios que sufren las partículas.

## V.2. Modelo del Sistema de Aspersión

Como se describió en el capítulo II, el proceso de aspersión pirolítica consiste de las siguientes etapas:

- 1) una solución generalmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado, es atomizada y rociada a un reactor;
- 2) cada gota de rocío llega al reactor efectuándose una reacción química pirolítica formando un cristal o cúmulos cristalinos del producto.
- 3) Finalmente, las partículas se recolectan por medio de filtros u otros mecanismos, como por ejemplo un precipitador electrostático.

El substrato o el reactor, proporcionan la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguida por una sinterización y recristalización del grupo de cristales. Los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan al material formado.

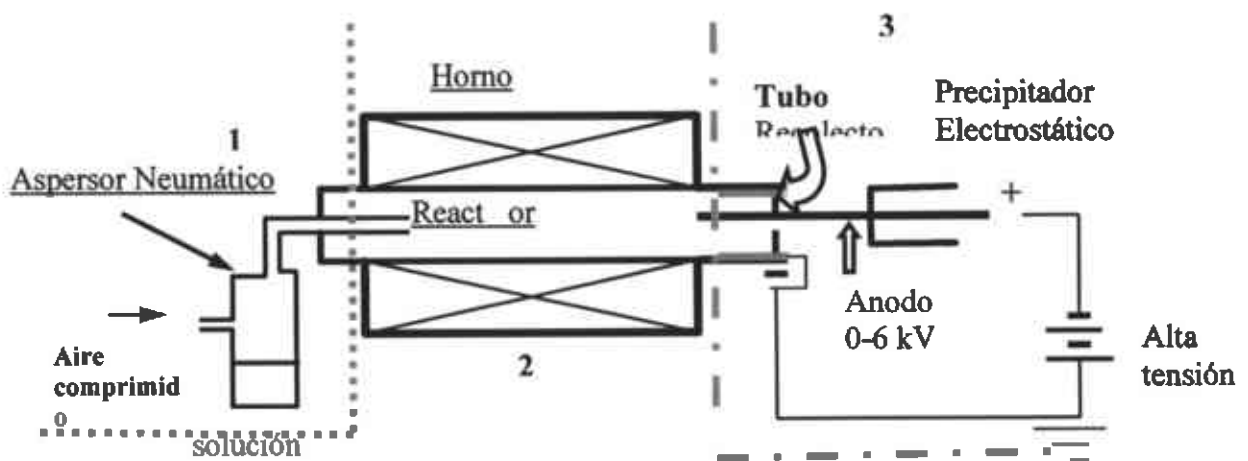


Figura V.2.1. División del Sistema de Aspersión Neumático en subsistemas 1) de aspersión, 2) formación de partículas y 3) sistema de colección de polvos.

De los mecanismos propuestos para la formación de partículas nanométricas se sabe que primero se lleva a cabo la deshidratación, que incluye la liberación del agua del solvente y el agua cristalina, el segundo proceso es la reacción pirolítica mediante la cual la circonia es producida. Y el tercero es la cristalización de los polvos, estos dos últimos procesos se llevan a cabo simultáneamente.

En la Figura V.1.1 se muestra un esquema de un sistema de aspersión pirolítica como el que se usó experimentalmente en este trabajo y se señalan las 3 etapas antes mencionadas. El subsistema donde se lleva a cabo la formación de partículas está identificado con el número 2, el número 1 corresponde al sistema de aspersión y el número 3 al sistema de colección de polvos. Llevar a cabo una simulación de todas estas etapas simultáneamente es extremadamente complicado, por lo que en este trabajo se llevó a cabo la simulación del subsistema 2 que es el de mayor interés. Este subsistema aislado se representa en la Figura V.1.2

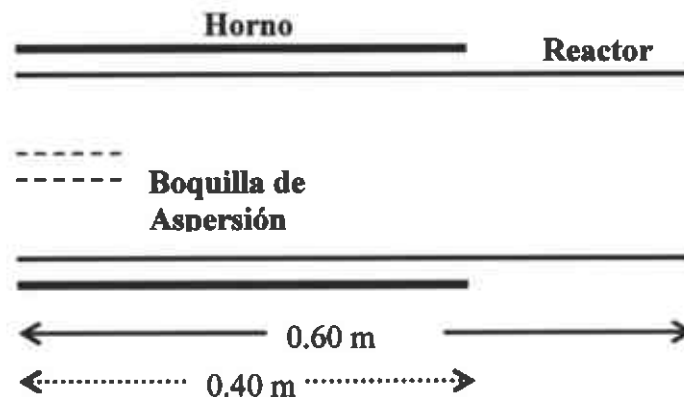


Figura V.2.2. Parte del sistema de aspersión que fue simulado.

Este sistema consiste de un tubo cilíndrico calentado en la primeros 0.4 m, en el cual se inyectan las partículas de la solución acuosa mediante la boquilla de aspersión. Se consideró que el tubo de aspersión que entraba al reactor tenía una longitud de 0.05 m y un diámetro interno de  $7 \times 10^{-3}$  m, mientras que el diámetro interno del reactor era de 0.05 m y la longitud total del reactor de 0.6 m.

El proceso de formación de partículas involucra una interacción entre los fenómenos de transporte de masa, momento y calor (energía) entre la fase gaseosa y la fase formada por las partículas a la cual llamaremos en lo sucesivo fase secundaria o dispersa. Dichos fenómenos en este tipo de sistemas se describen mediante las ecuaciones básicas de conservación, que se describen a continuación

### V.2.1. Ecuaciones Básicas de Conservación y Navier Stokes [49]

#### Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0$$

#### Ecuación de momento

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho B_j$$

#### Ecuación de energía

$$\frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (u_k (\rho E + p)) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left( k \frac{\partial T}{\partial x_k} - \sum h_j J_j + u_j \tau_{ij} \right) + S_{\text{h}}$$

#### Ecuación de estado y relación de propiedades

$$\rho = \rho(P, T)$$

$$\mu = \mu(T)$$

$$k = k(T)$$

$$C_p = C_p(T)$$

*Ecuación de transporte de especies*

La ecuación de conservación de masa para la especie  $i$   $m_i$ , es la siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_i) + \nabla \cdot (\rho v m_i) = \nabla \cdot \left( \rho D + \frac{u_i}{\sigma_m} \right) \nabla m_i + R_i$$

Donde  $D$  es el coeficiente de especies en la mezcla y  $\sigma_m$  es el número de Schmidt de turbulencia,  $R_i$  es la formación o consumo de especies.

*Ecuación para la fase dispersa:*

La fase dispersa se considera suficientemente diluida, es decir, que la fracción volumen de sólidos es menor al 10%. Esto permite modelar el flujo de partículas en forma Lagrangiana, es decir, suponiendo que cada partícula obedece a la segunda ley de Newton tomando en cuenta las fuerzas de arrastre, de gravedad y posiblemente electrostáticas.

$$\frac{dV_p}{dt} = FD(V_c - V_p) + G(\rho_p - \rho_c) + F$$

Donde  $V_p$  es la velocidad de la gota y/o partícula,  $\rho_p$  es la densidad,  $V_c$  es la velocidad de la fase continua y  $\rho_c$  la densidad de la fase continua. El término  $Fd(V_c - V_p)$  es la fuerza de arrastre por unidad de masa por partícula.

El modelo de fase dispersa supone que dicha fase puede ser descrita mediante la solución de la ecuación anterior para un número suficientemente grande de partículas. Este modelo es de naturaleza estadística y toma en cuenta variaciones en la fuerza de arrastre debido a fluctuaciones de turbulencia.

Además, cada partícula es afectada por las condiciones locales de flujo en lo referente a sus propiedades ya que estas dependen de la temperatura. Estos procesos se describen más adelante.

### V.3. Modelos de turbulencia

Las ecuaciones de Navier-Stokes no pueden resolverse para flujos turbulento, excepto mediante el uso de los llamados modelos de turbulencia, por lo que aquí se mencionan brevemente los principales modelos usados para simular este fenómeno, que son  $k$ - $\epsilon$  estándar,  $k$ - $\epsilon$  realizable,  $k$ - $\epsilon$  RNG, RSM y LES.

#### V.3.1. Modelos Reynolds Stresses Model (RSM)

El modelo RSM tiene siete ecuaciones para resolver los esfuerzos en cada dirección por lo que da muy buenos resultados para cualquier tipo de flujo, de ligeros o fuertes giros, separación de flujo, pero se requiere de gran cantidad de tiempo para resolver las ecuaciones. Las ecuaciones exactas para el transporte con RSM, son las siguientes:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i' u_j')}_{\text{Derivada del tiempo local}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k \overline{u_i' u_j'})}_{C_{ij} \equiv \text{Conveccion}} =$$

$$\underbrace{-\rho \left( \overline{u_i' u_j'} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \overline{u_j' u_k'} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)}_{P_{ij} = \text{Produccion de esfuerzos}} - \underbrace{\rho \beta (g_i \overline{u_j' \theta} + g_j \overline{u_i' \theta})}_{G_{ij} = \text{Produccion de flotabilidad}}$$



$$+ p \left( \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) - 2\mu \left( \frac{\partial u'_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_k} \right)$$

$\Phi_{ij} \equiv$  Esfuerzo de presión y  $\epsilon_{ij} =$  Disipación

$$-2\rho\Omega_k \left( \overline{u'_j u'_m \epsilon_{ikm}} + \overline{u'_i u'_m \epsilon_{jkm}} \right) + S_{usuario}$$

$F_{ij} \equiv$  Producción por rotación del sistema

Varios de los términos en las ecuaciones exactas,  $C_{\psi}$ ,  $D_{L,\psi}$ ,  $P_{\psi}$  y  $F_{\psi}$  no requieren de

algún modelo. Sin embargo,  $D_{\tau,\psi}$ ,  $G_{\psi}$ ,  $\phi_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  necesitan ser modelados

$S_{usuario}$  es un término definido por el usuario

### V.3.2. Modelo de transporte de especies.

El modelo de transporte de especies (ecuación de conservación de la fracción de masa) involucra un término de generación o consumo de cada especie. En el caso de flujos reactivos éste término está directamente relacionado con las velocidades de reacción.

$$J'_i = - \left( \rho D'_{i,m} + \frac{u_i}{Sc_t} \right) \frac{\partial m'_i}{\partial x_i}$$

$Sc_t = 0.7 \text{ No. Smith}$

### V.3.3. Modelos de fase discreta

Para describir los procesos que involucran cambios fisico-químicos debido a la variación de la temperatura de las partículas se supone que ocurren diferentes procesos secuenciales sin transape: calentamiento, vaporización, reacción del residuo sólido, enfriamiento o calentamiento inerte. Estos se describen a continuación.

#### V.3.3.1. Calentamiento de gotas y/o partículas

Este modelo es aplicado mientras la temperatura de la gota y/o partícula es menor que la temperatura de vaporización que previamente se define, esta etapa es similar a la última (enfriamiento de la partícula (ceniza)), sólo que en el enfriamiento se comienza a aplicar una vez que los volátiles (agua) y el residuo carbonoso (a.a.) se hayan consumido.

Se calcula por un balance de calor sobre la partícula, representado en la siguiente ecuación.

$$m_p C_{pp} \frac{dT_p}{dt} = hA_p (T_\infty - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4)$$

Donde:

$m_p$  masa de la partícula (kg)

$C_{pp}$  calor específico de la partícula (J/Kg-K)

- $A_p$  área superficial de la partícula ( $m^2$ )
- $T_c$  temperatura local del medio (K)
- $h$  coeficiente de transferencia de calor convectivo
- $\epsilon_p$  emisividad de la partícula (adimensional)
- $\sigma$  constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67 \times 10^{-8} W/m^2 \cdot K^4$ )
- $\theta_r$  temperatura de radiación  $(G/4\sigma)^{1/4}$ .

### V.3.3.2. Vaporización.

Esta etapa es aplicable cuando la partícula alcanza la temperatura de vaporización y hasta que se consumen los volátiles (agua) que contiene la partícula. El modelo que se usó en este caso fue el Single rate

$$-\frac{1}{f_{v,0}(1 - f_{w,0})m_{p,0}} \frac{dm_p}{dt} = A_0$$

Donde:

- $f_{v,0}$  fracción de volátiles inicialmente presente en la partícula
- $m_{p,0}$  masa inicial de la partícula (Kg)
- $m_p$  masa de la partícula (Kg)
- $A_0$  constante de velocidad ( $s^{-1}$ ) = 12

Durante el proceso de vaporización el diámetro de la gota y/o partícula puede cambiar debido al desprendimiento repentino de volátiles y a la porosidad de la partícula, de manera que también se modela el cambio de diámetro de la partícula, sobre todo por los efectos en el transporte de esta, en el coeficiente de arrastre, momento, velocidad, etc. La expresión que relaciona el cambio de diámetro de la partícula es la siguiente.

$$\frac{dp}{dp_0} = 1 + (C_{sw} - 1) \frac{(m_{p0} - m_p)}{f_{v0} m_{p0}}$$

Donde:

$dp$       *diámetro actual de la partícula*

$dp_0$      *diámetro inicial de la partícula*

$C^{sw}$      *coeficiente de hinchamiento*

$m_p$       *masa actual de la partícula*

$m_{p0}$     *masa inicial de la partícula*

### V.3.3.3 Liberación del acetil acetato

*Después de liberarse el agua, nos queda un compuesto de acetil acetato de zirconio, el cual se empieza a descomponer, en esta etapa se libera el acetil acetato (a.a.), quedando las partículas de óxido de zirconio para la etapa de enfriamiento. La liberación de a.a se supone a una velocidad constante.*

#### *V.3.3.4. Enfriamiento de la partícula.*

*En etapa el enfriamiento de la partícula se resuelve con el mismo modelo propuesto para el calentamiento.*

#### *V.4 Solución de las Ecuaciones del Modelo*

*Dado que el conjunto de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden acopladas es imposible de resolver analíticamente para sistemas como el nuestro, se uso el método numérico de volumen finito para su solución.*

*En el método de volumen finito la zona que se va ha simular debe ser dividida en pequeños volúmenes o celdas para que en cada una de las celdas se resuelvan las ecuaciones. Las formas de las celdas en el caso de geometrías de dos dimensiones son celdas cuadriláteras, triangulares o combinación de estas. Para el caso en tres dimensiones se tienen celdas hexaédricas, tetraédricas o combinación de todas las anteriores. Una malla con celdas cuadriláteras o hexaédricas se conoce como malla estructurada y una malla con celdas triangulares, tetraédricas o una combinación de las anteriores se le conoce como malla no estructurada.*

*A las celdas del dominio se les conoce como volúmenes de control, y en ellos se integran las ecuaciones diferenciales para luego aplicar el teorema de la divergencia, las ecuaciones resultantes se transforman por algún esquema de discretización y el resultado es un conjunto de ecuaciones algebraicas que son resueltas mediante métodos matriciales.*

##### *V.4.1. Solución de las ecuaciones:*

*Debido al alto grado de acoplamiento de las ecuaciones y a su naturaleza no lineal, el conjunto de ecuaciones algebraicas se resuelve mediante un proceso iterativo hasta*

obtener la solución simultánea de todas las ecuaciones. Hay dos métodos que se usan para el proceso de solución, método acoplado y método segregado; el procedimiento general de cada iteración se muestra en la figura V.5.3.

Mayores detalles del método de solución pueden encontrarse en la literatura (Patankar V. *Numerical Heat Transfer Plenum Press, 1980, Fluent Users Manual, etc.*) y no se discutirán con mayor profundidad aquí, ya que salen fuera del alcance de este trabajo.

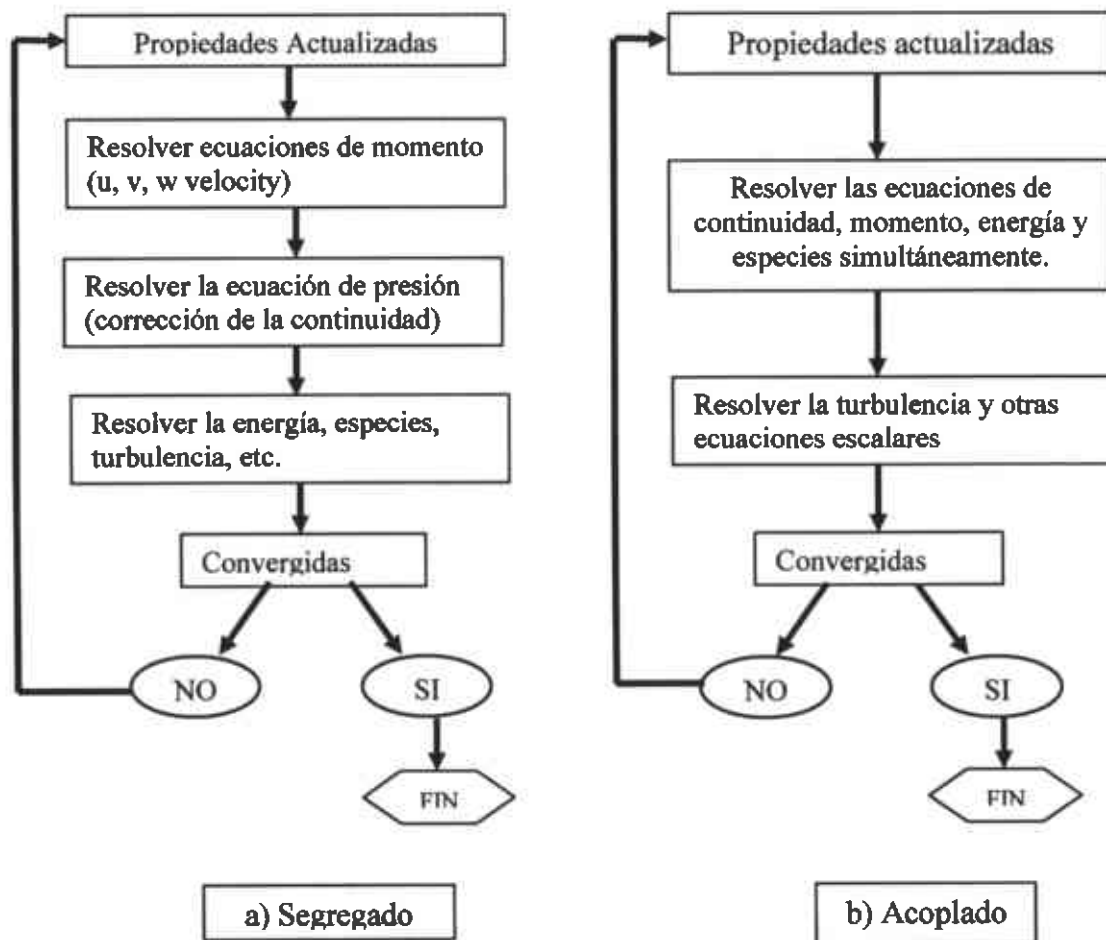


Figura V.5.3. Método a) segregado y b) método acoplado para la realización de iteraciones.

*V.5. Interpretación de resultados: Se obtienen valores numéricos o resultados gráficos que debe ser lógicos y tener un sentido físico de acuerdo al sistema simulado.*

*V.6. Implementación del modelo para la simulación usando FLUENT.*

*Para resolver las ecuaciones del modelo, se utilizó un paquete comercial de dinámica de fluidos computacional. Este paquete, llamado FLUENT utiliza los modelos descritos anteriormente y proporciona herramientas de visualización e interpretación de resultados muy efectivas.*

*El modelo particular a resolver tiene que ser implementado estableciendo la geometría del sistema, la malla de volumen finito, las condiciones de frontera, las propiedades de las sustancias y los parámetros numéricos. Esto se describe a continuación.*

*El espacio fue modelado en tres dimensiones, tiempo en estado estacionario, utilizando el modelo de turbulencia de esfuerzos de Reynolds (Reynolds Stress Model, RSM) ya que éste define mejor el comportamiento de flujo para este sistema. El tratamiento de la turbulencia cerca de las paredes fue mediante funciones de pared estándar. Se consideró el transporte de energía mediante (flujo no isotérmico). Para el transporte de especies se tomaron 4 especies: agua, oxígeno, nitrógeno y acetil-acetona. Para simular las partículas se usó el modelo de fase dispersa acoplado a la fase gaseosa.*

*Las condiciones de frontera usadas para este modelo son: temperatura de 373 °K en la entrada del flujo; temperaturas en las paredes dadas por perfiles de temperatura a lo largo del horno que se obtuvieron experimentalmente y son mostrados en la figura IV.17.1; y una velocidad del flujo de aire en la entrada de 2.6 m/s.*

*V. 7. Elaboración de la Malla.*

*La malla se construyó usando el preprocesador de Fluent llamado Gambit, que ayuda a crear la geometría del sistema en coordenadas cartesianas o cilíndricas, en dos o*

*tres dimensiones. Se delimitó el sistema tomando en cuenta la geometría del reactor, el horno y la boquilla de aspersión como se puede apreciar en la figura V.1.1. Posteriormente se construyó una malla utilizada en la simulación, introduciendo las características de dominio adecuadas.*

#### *V.8. Resultados Obtenidos de la simulación.*

*A continuación se muestran las diferentes graficas obtenidas de la simulación del sistema. En la figura V.8.1 se muestra el perfil de temperaturas a través del sistema, la temperatura más alta se tiene en el centro del horno, en la boquilla de aspersión se tiene la temperatura más baja debido a que la solución se encuentra en el nebulizador a temperatura ambiente, se puede ver como la solución se va calentado al entrar en el horno.*

*En la figura V.8.2. se muestran los vectores de velocidad, se tiene la máxima velocidad en el centro de la boquilla de aspersión y se ve cómo el flujo se regresa al salir de la boquilla, lo cual explica por que al sacar la boquilla se formaba una película en la superficie de esta. El efecto de recirculación de baja velocidad permite que se forme esta película delgada en la superficie del tubo de aspersión.*

*En la figura V.8.3. se observan las zonas donde se evapora la mayor cantidad de agua (zonas de color rojo).*



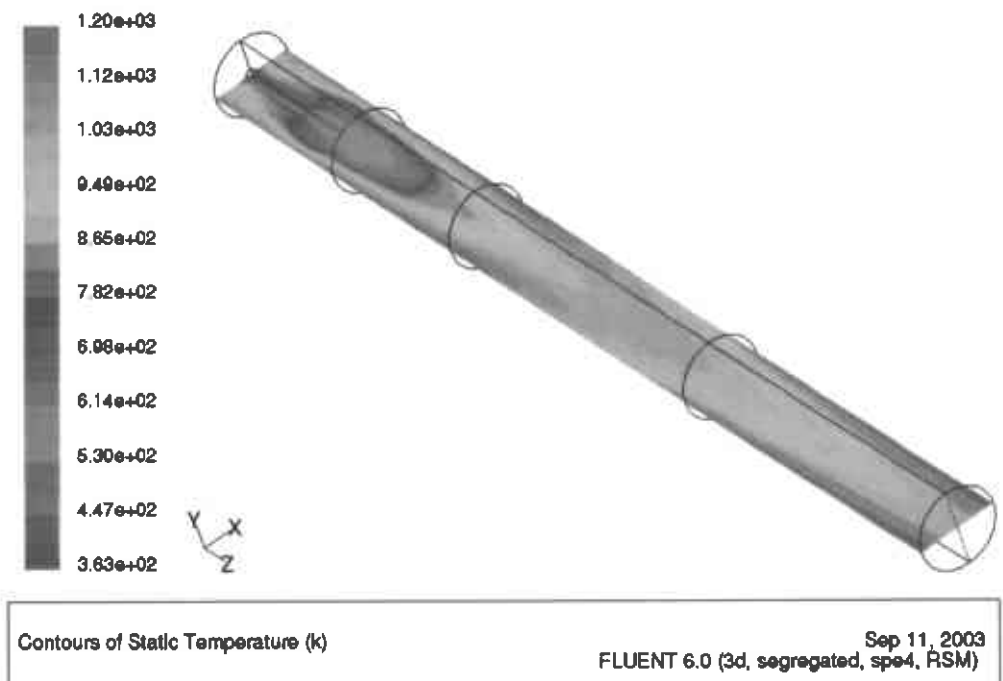


Figura V.8.1. Contorno de la distribución de temperatura en el centro del sistema.

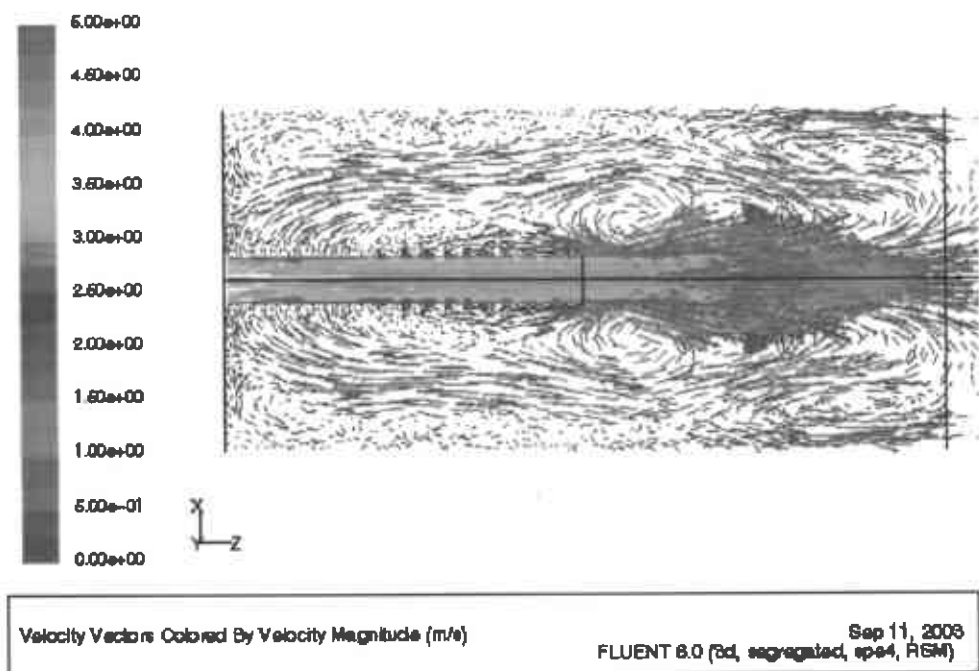


Figura V.8.2. Vectores de la magnitud de la velocidad en la entrada al reactor.

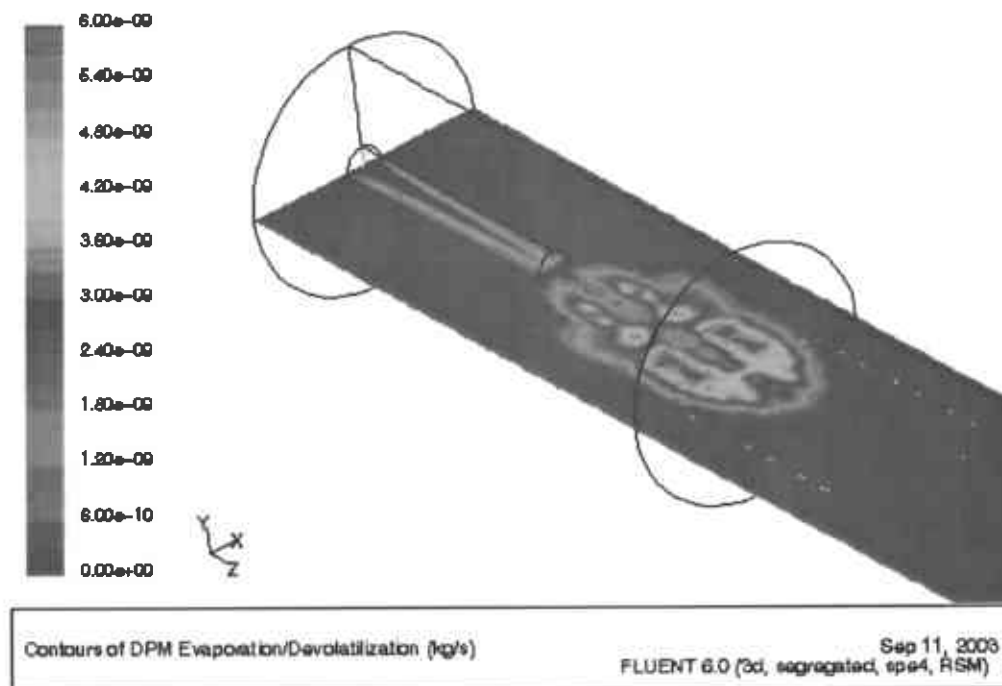


Figura V.8.3. Contornos de las zonas donde se realiza la evaporación del agua.

En la figura V.8.4. se observa la trayectoria de una partícula y como va cambiando su diámetro a pasar por el sistema

La figura V.8.5 muestra la zona en donde se ha formado el óxido de circonio, de acuerdo a los gráficos estas partículas se forman a aproximadamente 5 cm después del salir de la boquilla de aspersion.

En la figura V.8.6. se puede observar en dónde se encuentra el mayor número de gotas, se aprecia que estas se encuentran dentro de la boquilla de aspersion (zonas rojas y amarillas).

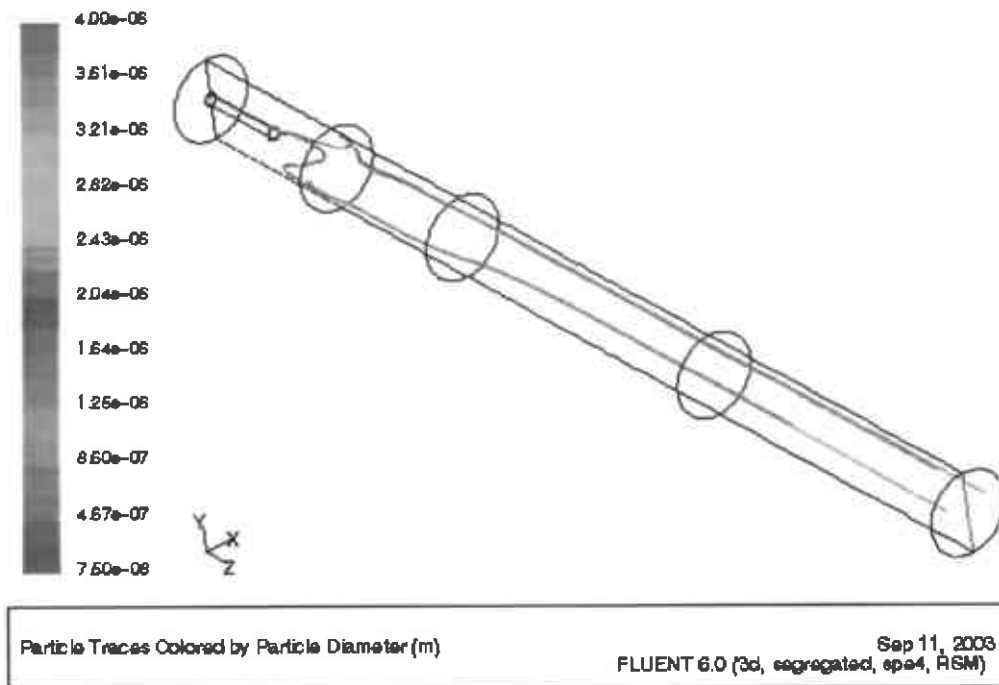


Figura V.8.4. Trayectoria de una partícula y sus diámetros.

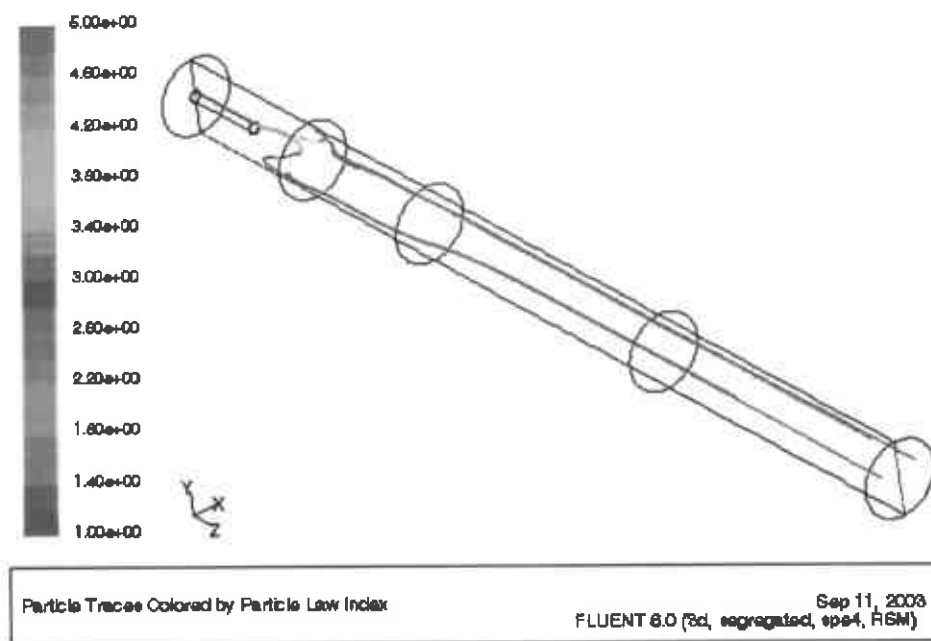


Figura V.8.5. Trayectoria donde se observa la formación de partículas de circonia (color azul).

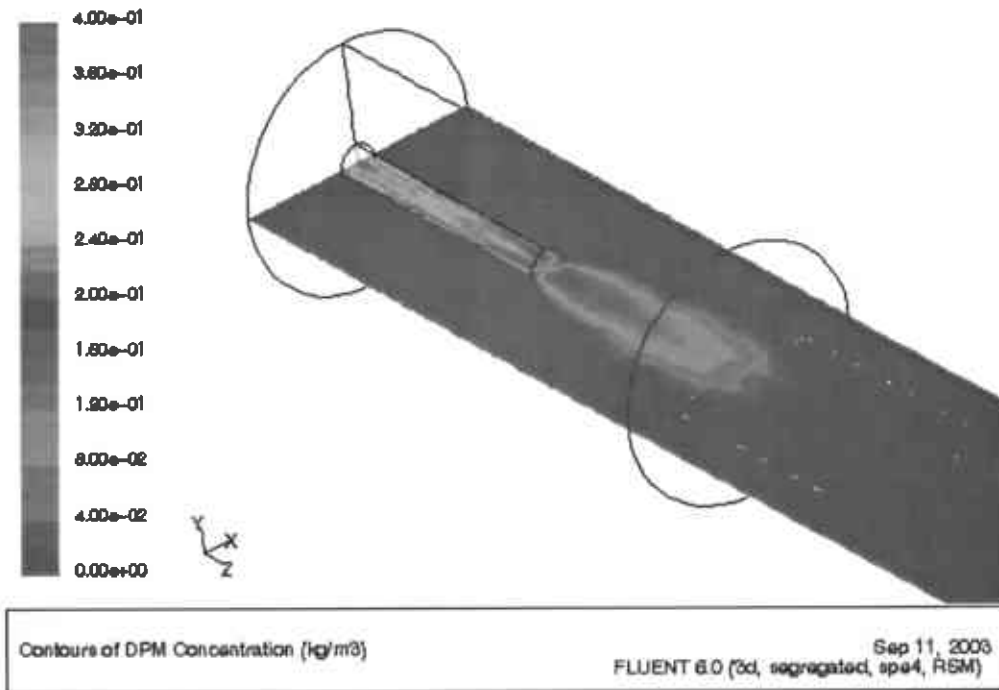


Figura V.8.6. Contornos de la concentración de gotas.

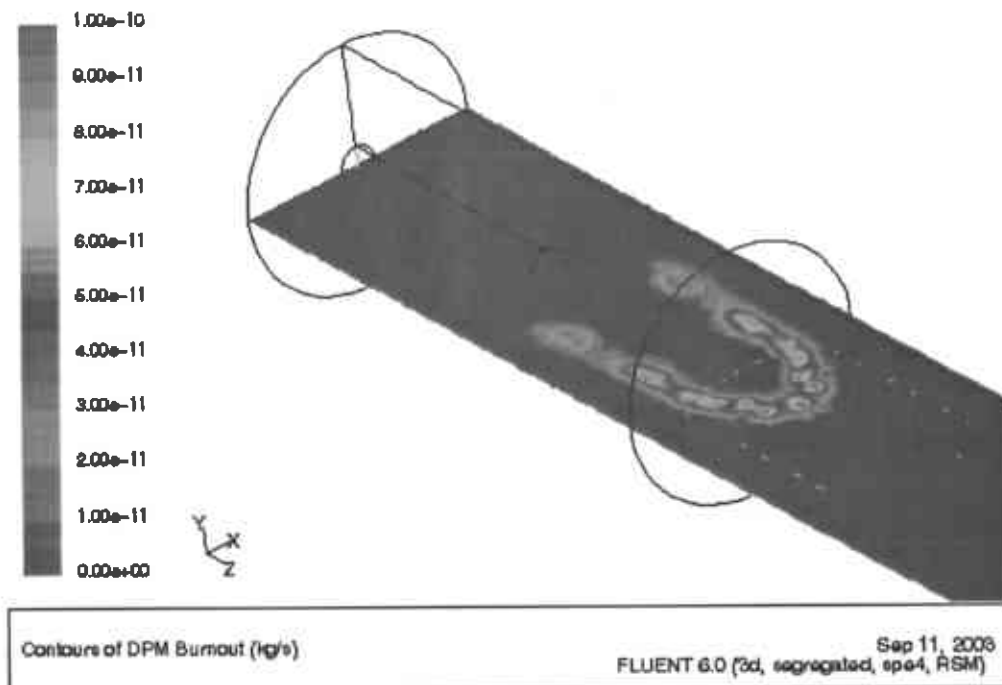


Figura V.8.7. Contornos que representan en donde se lleva a cabo la descomposición de la sal.

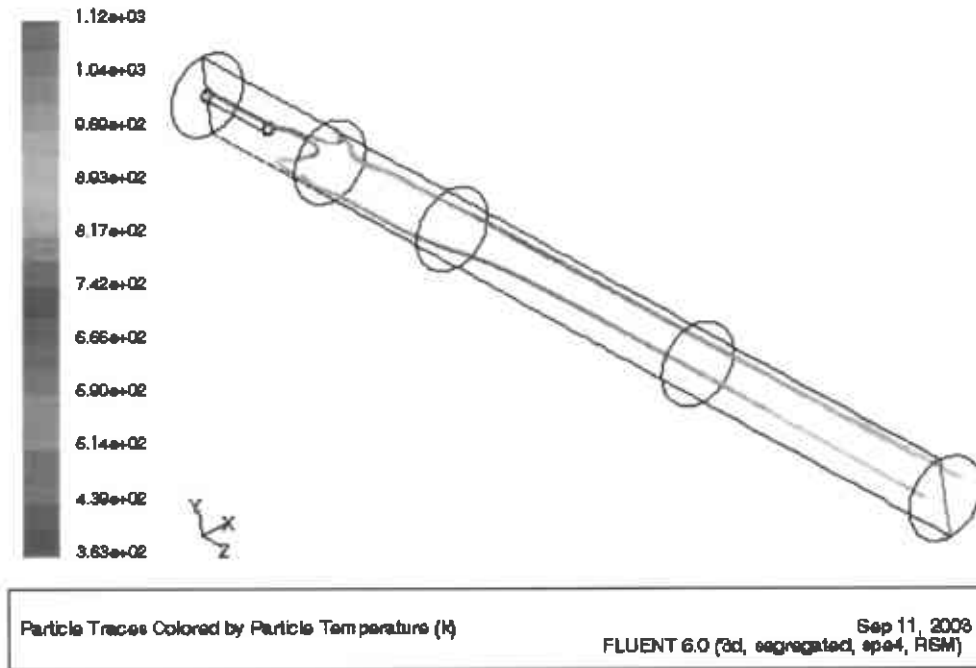


Figura V.8.8. Cambios de temperatura de una partícula a lo largo de su trayectoria.

La figura V.8.7. representa la zona en dónde se lleva a cabo la liberación del acetil acetato quedando la partícula de óxido de circonio y vemos que es congruente con la formación del óxido de circonio que se muestra en la figura V.8.5. La figura V.8.8. muestra la trayectoria de una partícula y como cambia su temperatura a través de su recorrido.

En la figura V.8.9 se aprecian los tiempos de residencia de una partícula dentro del sistema, hasta llegar a la salida. En la figura V.8.10. se tiene una vista general de los contornos de evaporación de agua, como complemento de la figura V.8.3. Y la figura V.8.11, muestra las zonas en donde se impactan las partículas. El mayor número de colisiones se observan al inicio del reactor

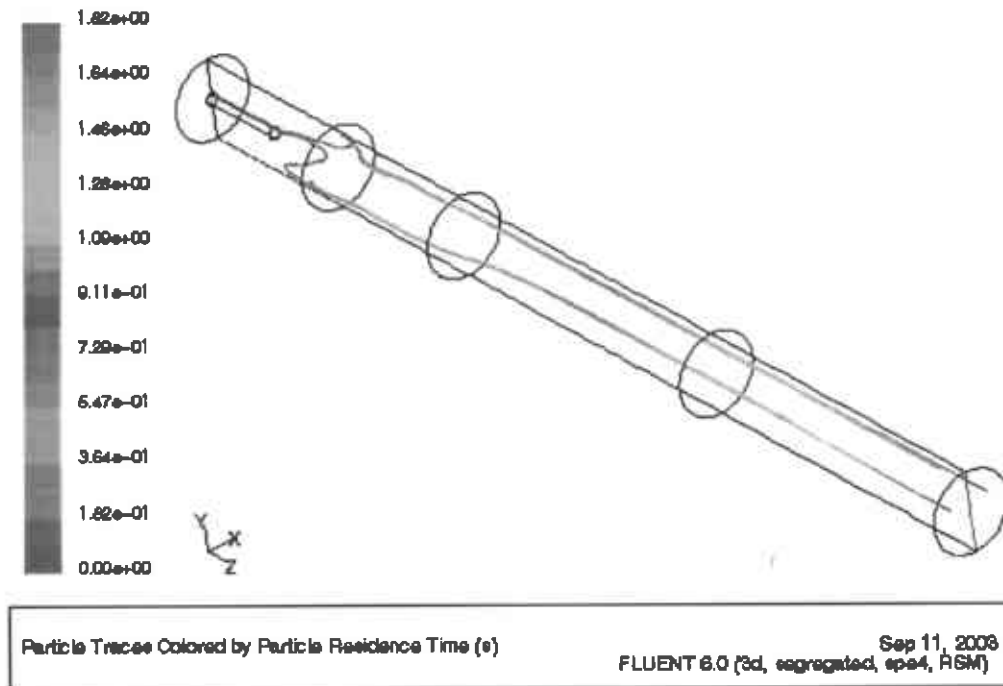


Figura V.8.9 Tiempos de residencia de una partícula dentro del sistema

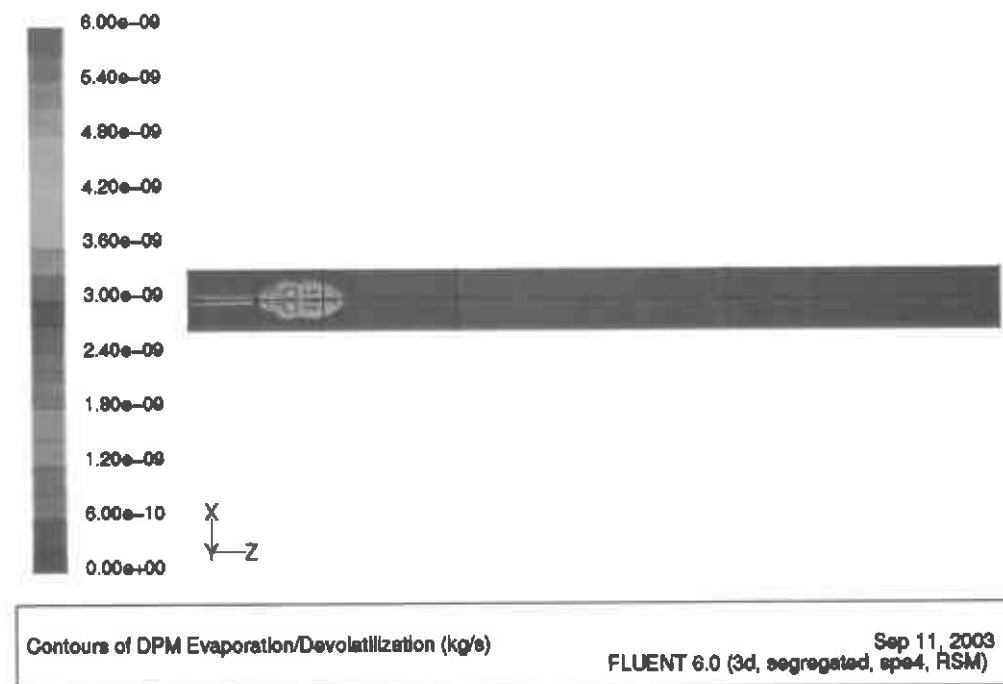


Figura V.8.10. Vista general de los contornos de evaporación de agua

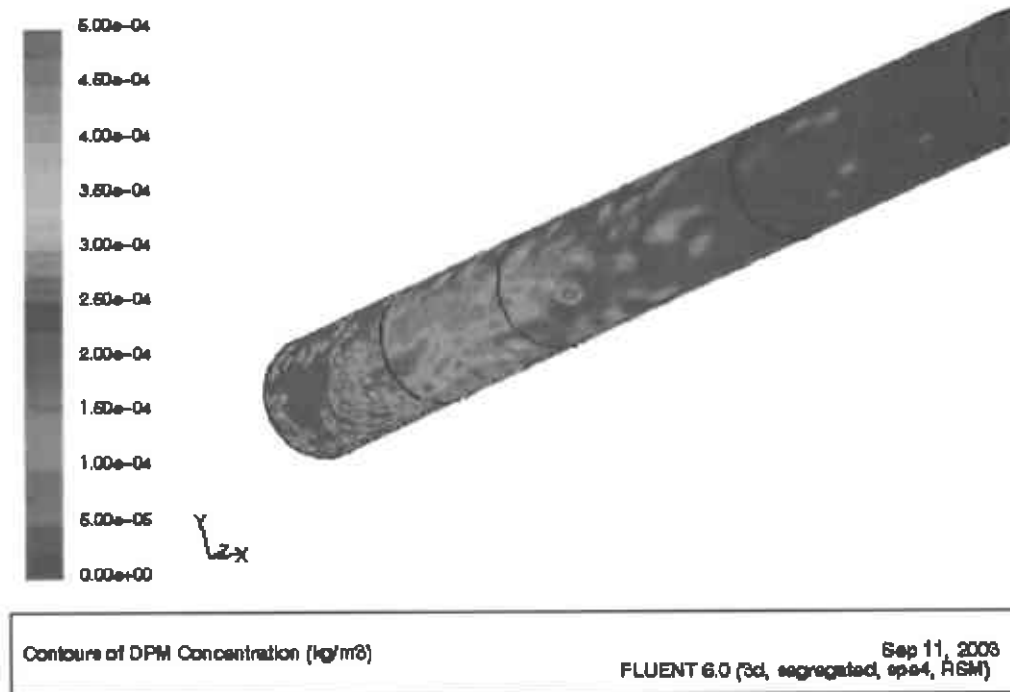


Figura V.8.11 Contornos que nos muestran en donde chocan mas partículas dentro del sistema.

Como comentarios finales, se puede decir que si bien se tuvieron que hacer muchas suposiciones para llevar a cabo las simulaciones, los resultados obtenidos son prometedores y nos revelan información que de otra forma podrían haber sido muy difícil de obtener. Debe aclararse que los resultados obtenidos aquí son cualitativos, ya que muchos parámetros tuvieron que ser establecidos sin conocer realmente (ni siquiera aproximadamente) su valor. En particular, esta el caso de las velocidades de reacción, evaporación y distribución inicial de tamaño de las gotas. Sin embargo, los resultados son físicamente razonables, explican algunas observaciones experimentales y dan pie para futuros desarrollos en el área de simulación de estos complicados procesos.

## VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

### VI. CONCLUSIONES.

1. *La aspersión pirolítica de soluciones (agua–alcohol etílico) de acetil acetato de circonio con acetato de calcio es un buen método para generar polvos estabilizados de circonia con calcio de forma esférica, altamente dispersados, que no tienden a aglomerarse, con un tamaño de partícula promedio de 30 nm y con una amplia distribución de tamaño de partícula de 20 a 650 nm. El porcentaje de recuperación para la concentración 0.05 mol dm<sup>-3</sup> es de alrededor del 10% y para la solución 0.1 M del 5 %*
2. *El aumento de la concentración de la sal precursora (0.05 a 1 mol/ dm<sup>3</sup>) contribuye a incrementar el tamaño y a un cambio en la forma de las partículas, esto se debe a una rápida evaporación del solvente y teniendo una precipitación superficial de la sal, podemos decir que se tiene una solución supersaturada localmente y la difusión de las especies es lenta comparada con la velocidad de evaporación del solvente. Las partículas que tienen morfología irregular pueden ser el resultado de una sal precipitada deformada o fundida durante la descomposición. Estas partículas se deben evitar ya que requieren una molienda antes de que puedan ser usadas y por lo tanto elevan los costos al generar un paso más al proceso de producción.*
3. *Mediante el proceso de aspersión pirolítica se obtienen partículas sólidas con cristales finos, cuando las gotas son secadas con un valor adecuado del flujo del gas de arrastre*



(6 dm<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup>), ya que al disminuir el flujo del gas portador hay un incremento en el tamaño de los cristales que se encuentran dentro de las partículas.

4. Una desventaja para esta técnica es que para cada sistema en particular se deben encontrar las concentraciones óptimas de la sal precursora y los tratamientos térmicos y de flujo del aerosol para evitar la formación de partículas de forma irregular, si se pretende obtener partículas esféricas densas.
5. Cuando se aumenta el voltaje en el precipitador electrostático tenemos una mayor recuperación de partículas finas. En el sistema utilizado se tiene como valor límite un voltaje de 6 kV, debido a la geometría del recolector.
6. Las fases cristalinas encontradas mediante Microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X son fase cúbica y tetragonal. Y mediante el método Rietveld se calculo el porcentaje de la fase tetragonal siendo de aproximadamente del 5 %.
7. Se cumplió con el objetivo del trabajo que era obtener partículas nanométricas de óxido de circonio estabilizado con calcio sin tratamiento después de proceso. Comparado con el método tradicional, los polvos son obtenidos en un solo paso mediante el proceso de aspersión pirolítica, con lo cual se tiene un ahorro de energía y tiempo.
8. Se observó que características como tamaño, morfología y estructura de los polvos dependen de las variaciones de la concentración de la solución inicial, temperatura de la cámara de reacción y flujo de aire.
9. Una de las ventajas de este método es que si se desean obtener polvos porosos esta técnica permite su obtención, mediante condiciones adecuadas.

10. Mediante la simulación por Fluent pudimos observar en donde se lleva a cabo el desprendimiento del agua, la descomposición del acetil acetato de circonio, cual es la trayectoria de las partículas y cual es su comportamiento dentro del reactor.

### RECOMENDACIONES

1. Se continuara la simulación del proceso de aspersión pirolítica mediante Fluent definiendo con más precisión las velocidades de reacción que se llevan a cabo en el proceso, ya que éstas son muy complejas y difíciles de determinar.
2. Investigar sobre los últimos avances de la técnica para la obtención de materiales estructurales de alta tecnología para diferentes composiciones y aplicando a estos procesos el modelado hecho en fluent para correlacionar los resultados obtenidos experimentalmente con la simulación del proceso en cuestión.

## VI. BIBLIOGRAFIA

[1] Ronald E. Loehman, *Characterization of ceramics, Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 29-35, Stoneham, MA, USA.*

[2] Patentes US 5'421854', 5'429'657, 5'439'502.

[3] C.H. Chao, P.D. Ownby, *J. Of Materials Science, Vol. 30, No.24 (1996), pp 6136-6144.*

[4] W. De Sito et al, *Materials Research Bulletin, 25, (1990), 183.*

[5] H-B. Kim, J.-H. Lee, S.-J. Park, *J. Of Material science: Materials in Electronics, pp. (1995 ) 84-89 vol. 6 No.2.*

[6] A. Maldonado, D.R. Acosta, M. de la Luz Olvera, R. Castenedo, G. Torres, J. Canetas Ortega and R. Asomoza, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 520 (1998) Materials Research Society.*

[7] Pramod S. Patil *Materials Chemistry and Physics 59 (1999) 185-198.*

[8] Bertrand Dubois, Daniel Ruffier, Philippe Odier, *J. Am. Ceram. Soc. 72 (4) 713-15 (1989).*

[9] Jong Heun L. And Soon-Ja P, *J. Am. Ceram. Soc. 76 (3) 777-80 (1993).*

- [10] H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 65 (10) 1399-1404 (1986)
- [11] Shi-Chang Zhang and Gary L. Messing, *J.A.C.S.* 73(1) 61+67 (1990)
- [12] K.L. Chopra, R. C. Kainthala, D.K. Pandya and A.P. Thakoor, *Physics of Thin Film*, Vol. 12, Academic Press, New York (1982).
- [13] S.Nesic and J.Vodnik, *Chemical Engineering science* Vol. 46.No.2 pp527-537, 1991.
- [14] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin Solid Films*, 1, 102, (1983).
- [15] J. Aranovich, A. Ortiz and R. H. Bube, *J. Vac. Science Technol.*, 16, 994 (1979).
- [16] *Handbook of Chemistry and Physics*. David R. Lide, editor in Chief, 77 th edition, 1996-97.
- [17] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Robert H. Perry, Don W. Green, seventh edition.
- [18] M. Vallet-Regí, L.M. Rodríguez Lorenzo, C.V. Ragel, A. J.salinas, J.M. González-Calbet. Control of structural type and particle size in alumina synthesized by the spray pyrolysis method. *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 197-203.
- [19] Yun Chan Kang, Seung Bin Park, Preparation of nanometre size oxide particles using filter expansion aerosol generator, *Journal of Material science*, 31 (1996)2409-2416.

[20] *Present Research on Nanostructured Materials in Japan, New technology Japan Japan External Trade Organization, Mach. Tech. Dept. JETRO, FY 1993, pages 1-20.*

[21] *Seo Yong Cho, Jong Heun Lee, Soon Ja Park, Preparation of spherical  $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$  powder by ultrasonic spray pyrolysis, J. Mats. Sci. 30 (1995) 3274-3278.*

[22] *S.C. Zhang, G.L. Messing and M. Dboriden, J. Amer. Ceram. Soc. 73 (1990) 61.*

[23] *Yee-Kwong Leong, David V. Boger, David Parris, Surface chemistry and rheological properties of zirconia suspensions. J. Rheol., 35(1), January 1991*

[24] *H. Takagi, Toughned Zirconia Ceramics, National Industrial Research Institute of Nagoya, Conferencias del IV Seminario México-Japón '94 (1994).*

[25] *E.C. Subbarao, Zirconia —an overview, advances in ceramics vol.3, Science and technology of zirconia the American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio (1980).*

[26] *Alfred B. Searle, The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials, , New York VAN NOSTRAND COMPANY, Eight Warren Strert, 1934, pages. 500.*

[27] *Other Enciclopedia de la Tecnología Química*

[28] *R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics for Magnesium Elektron Ltd., second edition (1986).*

[29] *J. Green David, Dennis R. Mak, Patrick Nicholson. "Microstructural Development in Partially Stabilized in the System  $CaO-ZrO_2$ . Journal of the American Ceramic Society, Vol. 57 No.3, March 1973.*

- [30] Yet-Ming Chiang, Dunbar Birnie III, W. David Kingery, *Physical Ceramics, principles for ceramic science and engineering*, Wiley, pag.131.
- [31] Citas de la tesis: Esparza P. H.E., tesis "Estudio del Procesamiento de Colada de Barbotinas del Sistema  $ZrO_2$ -CaO para la producción de refractarios", I.I.M., 1993.
- [32] *Modern ceramic Engineering, Properties, Processing and use in Design*, David W. Richerson. Marcel Dekker, Inc.
- [33] *Chemistry of Powder Production*, Yasuo Arai, powder Technology series, Published by Chapman & Hall, 2'6 Boundary Row, London SE1 8HN, UK
- [34] *X-Ray Diffraction at Elevated Temperatures A Method for in situ Process Analysis*, D.D.L. Chung, P.W. De Haven, H. Arnold, Debashis Ghosh, VCH Publisher, Inc, 1992, pp 268.
- [35] Department of Commerce United States of America, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material 674a, January 15, 1989.
- [36] Fullprof98 Program, V.0.2 (1998), Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).
- [37] Powder Diffraction file, joint committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, 1996, card 26-0341.
- [38] Powder Diffraction file, joint committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, 1996, card 42-1164.
- [39] *The International Tables for Crystallography*, Edited by Theo Hahn, 1996.
- [40] ICSD/Retrieve 2.01, by Dr. Michael Berndt, 1990-1997.
- [41] *Crystal Structure of Wyckoff*.
- [42] <http://www.nist.gov/srd/nist1.html> NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library NIST 102 ASCII version

[43] K. Okada, A. Tanaka, S. Hayashi, N. Otsuka, *J. Of materials science Letters*, 12 (1993), 854.

[44] M. Miki-Yoshida and E. Andrade, *Thin Solid Films*, 224, (1993) 87-96.

[45] O. Milosevic et al., *Thin Solid Films*, 296 (1997) 44 – 48.

[46] M. Shusser, T. Ytrehus, D. Weifs, *Fluid Dynamics Research* 27 (2000) 353.

[47] T-Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *Journal of Materials Science* (1986) 3698-3703.

[48] <http://www.fluent.com/about/news/pr/pr61.html>

[49] *Fluent 5, User's Guide Volume 2, Fluid Flow, Heat Transfer, Turbulence, Radiation, Species Transport, Reactions, Pollutants,, Chapters 8 a 12.*