

25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CERAMICAS DE ZIRCONIO"

T E S I S
Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a :
J. Jesús Fernández Madrigal

México, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TESIS 1978
ABO. M. Z. 154 148
FECHA _____
PROC. _____
• _____



I N D I C E

- 1.- INTRODUCCION.....
- 2.- GENERALIDADES.....
- 3.- PROPIEDADES Y USOS.....
- 4.- OXIDO DE ZIRCONIO CON OTROS OXIDOS.....
 - a) SISTEMA ZrO_2-SiO_2
 - b) SISTEMA ZrO_2-MgO
 - c) SISTEMA ZrO_2-CaO
 - d) SISTEMA $MnO-FeO-ZrO_2-SiO_2$
 - e) SISTEMA $ZrO_2-ThO_2-P_2O_5$
- 5.- METODOS DE ANALISIS.....
- 6.- DISCUSION.....
- 7.- CONCLUSIONES.....
- 8.- BIBLIOGRAFIA.....

PRESIDENTE : LIBERTO DE PABLO GALAN

V O C A L : ALBERTO OBREGON PEREZ.

SECRETARIO : MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI

1er. SUPLENTE : MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

2do. SUPLENTE : IRMA AGUILERA ORTIZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA.

Nombre del sustentante

Nombre del asesor:

FERNANDEZ MADRIGAL J. JESUS

MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI

FIRMA

FIRMA

I N T R O D U C C I O N .

En los últimos años se han realizado investigaciones - dedicadas a la tarea de obtener compuestos con propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o magnéticas diseñados para usos específicos, tales como, aislantes eléctricos, elementos calefactores, refractarios, y en electrónica. Dentro de este tipo de compuestos se encuentra el ZrO_2 que se usa en la fabricación de refractarios y aislantes eléctricos, pero combinado con otros óxidos encuentra aplicaciones como ser conductor.

El objetivo de esta tesis es la búsqueda bibliográfica sobre los compuestos que forma el ZrO_2 con otros óxidos como $- SiO_2$, MgO , CaO , ThO_2 , P_2O_5 , FeO , MnO , sus estructuras cristalinas y las propiedades de los compuestos que se forman en estos sistemas.

ESTADO NATURAL Y ESTRUCTURA CRISTALINA.

El ZrO_2 se encuentra en la naturaleza en la forma de los minerales zircon y baddeleyita en Brasil y Srilanka, la zirconia pura (ZrO_2) tiene una gravedad específica de 6.3 y es insoluble en agua pero soluble en mezclas de ácido sulfúrico y fluorhídrico.

Tiene un punto de fusión alto, aproximadamente $2700^\circ C$, y puede usarse, por tanto como material refractario, aunque su costo limita su uso en gran escala; como la sílico, la zirconia sufre una inversión acompañada de un cambio de volumen, a $1000^\circ C$ pero puede estabilizarse añadiendo de 0-1.5 % de CaO .

Es un óxido con propiedades refractarias siendo su punto de fusión $2680^\circ C$. Tiene además alto grado de resistencia a la corrosión, sus aplicaciones industriales son posibles si se puede evitar el rompimiento o desintegración que ocurre cuando especímenes de ZrO_2 puro se exponen a cambios térmicos. Esto se ha logrado con la adición de otros óxidos, con los que el zirconio forma soluciones sólidas.

En 1929 Ruff y Ebert (31) descubrieron la transformación reversible de la estructura cristalina monoclinica del ZrO_2 , que es la forma estable a temperatura ambiente, a la forma tetragonal aproximadamente $1000^\circ C$. Durante esta transformación hay cambios en la densidad con contracciones y expansiones, esto puede suprimirse por la adición de ciertos óxidos que forman soluciones sólidas dando redes cristalinas cúbicas. Ryschkewitsch (32), Curtis (8), Whittemore y Marshall (41) informan que la adición de ciertos óxidos como CaO y MgO estabilizan al ZrO_2 en una forma cúbica o parcialmente cúbica, lo que permite su uso comercial.

ESTRUCTURA CRISTALINA

El ZrO_2 debido al gran tamaño del ión Zr^{4+} requiere un número de coordinación de ocho, la estructura resultante tiene un empaquetamiento cúbico simple de los iones oxígeno con el Zr^{4+} en la mitad de los sitios disponibles de coordinación octaédrica. Esto corresponde a la estructura de la fluorita " CaF_2 ", de la cual recibe su nombre. (4) Encontrándose en el ZrO_2 la estructura distorsionada (monoclínica).

El ZrO_2 tiene una transformación de la estructura monoclínica a la tetragonal aproximadamente a $1000^\circ C$ esta transformación se ha estudiado con técnicas de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y rayos X. Se ha observado que la transformación ocurre rápidamente y no en un intervalo de temperatura. Cuando se enfría bruscamente un monocristal de la temperatura ambiente, al observar los cristales resultantes con un microscopio de polarización se notan deformaciones superficiales y pequeñas grietas que confirman que la transformación ocurre rápidamente.

Cuando se enfría un monocristal, usualmente la transformación ocurre en un intervalo de cuarenta a cincuenta grados centígrados. Este comportamiento proviene de que el monocristalino durante el ciclo de calentamiento. Cuando se obtienen cristales de ZrO_2 a partir de mezclas fundidas a composiciones diferentes se observa la misma temperatura de transformación de estos cristales. Cuando los cristales se estudian por Gravimetría Térmica (TG) no hay cambio de peso. Se concluye entonces que la temperatura y velocidad de transformación son independientes de las impurezas.

PROPIEDADES Y USOS. (33)

A continuación se estudian diferentes áreas en las que el o los compuestos con ZrO_2 encuentran aplicación industrial.

El zircón encuentra consumo en diferentes industrias - empleándose en la fabricación de matrices para el estirado de alambres (hileras), revestimientos de molinos, boquillas para el equipo de pulido con arena quemadores de gas radiantes totalmente cerámicos.

Las características de estas piezas consisten en que - su resistencia al choque térmico (1-5 ciclos $980^{\circ}C$ a $1200^{\circ}C$), dureza (96.2 Mhos) es elevada y en la conservación de sus propiedades mecánicas.

LADRILLOS Y PIEZAS DIVERSAS DE ZrO_2 ESTABILIZADO.

El ZrO_2 estabilizado es refractario ácido que puede - utilizarse hasta $2400^{\circ}C$ en condiciones oxidantes. Presenta - baja volatilidad a temperaturas elevadas, resistencia al choque térmico, es estable hasta $1600^{\circ}C$ en contacto con Al_2O_3 - (50-90%), cromo, cromo-magnesita, fosterita, magnesita y sílice, hasta $1550^{\circ}C$ puede usarse en ladrillos refractarios hasta $1900^{\circ}C$ con zircón. Se descompone al vacío a una temperatura de 2200° y en atmósferas de carbón, hidrógeno y nitrógeno. - Tiene baja resistividad eléctrica (6 -ohm-cm) a altas temperaturas (Tabla 1).

Se emplean para la fusión de metales con escorias ácidas, con tal que se evite la formación de óxidos básicos, en revestimientos monolíticos de hornos, para refractarios de - hornos de alta temperatura alimentados con gas ($2000^{\circ}C$), en bloques de quemadores, boquillas, en bloques de alimentadores de vidrio, aislamiento térmico para altas temperaturas, en so

portes, decatalizadores, elementos calefactores en hornos de inducción de alta frecuencia para fusión de platino a 1900°C, en la planta de fijación de nitrógeno hasta 2315°C.

Para los usos anteriores se emplean pastas de ZrO_2 estabilizado con la siguiente composición aproximada: ZrO_2 94-95%, CaO 4-5%, SiO_2 0.14-0.75%, Fe_2O_3 0.2-0.7% TiO_2 0.22-1.0%. Para el proceso de moldeado se usa algún aglutinante orgánico, por ejemplo, las dextrinas.

LADRILLOS Y PIEZAS HUECAS DE ZIRCON.

Para esta aplicación se aprovechan las propiedades refractarias del ZrO_2 estabilizado para evitar las inversiones cristalinas, obteniéndose una curva de expansión térmica uniforme (4.5×10^{-6} por °C desde 20 a 500°C).

Presentan una elevada resistencia a los metales fundidos excepto en condiciones fuertemente oxidantes, con una resistencia excepcional al aluminio fundido, al cual no se adhiere, formándose una pequeña cantidad de escoria de alúmina, procedente de los materiales asociados al zircon.

Es resistente a los vidrios de borosilicato, metafosfato, cloruro sódico, fundente cloruro sódico cloruro de zinc, piro sulfato potásico y pentóxido de fósforo. Es atacado por el carbonato y fluoruro sódico, espato flúor, criolita, sulfato de bario fundido, y pirofosfato tetrasódico. Presenta elevada resistencia al choque térmico.

Se fabrican con estas piezas hornos de refusión de alúmina, balsas para vidrio fundido, partes de los calentadores y en el horno de vidrio "compensado" crisoles para la fusión de platino.

Materias primas. Arena natural de zircón, zircón micronizado: mayor 60% inferior a 50M, mayor 10% inferior a 10M; mayor 1% inferior a 2M; gelatina de alginatos de calcio o de amonio o pasta de almidón, dextrina y ácido bórico, goulac y lignina.

OXIDO DE ZIRCONIO SINTERIZADO.

Presenta buena resistencia química a altas temperaturas, baja conductividad térmica ($0.002 \text{ cal-cm/cm}^2 \text{ -s-}^\circ\text{C}$) buena resistencia al choque térmico, elevada resistencia a las escorias de cenizas de carbón. A altas temperaturas es conductor de la electricidad. Puede utilizarse hasta 2400°C en atmósferas oxidantes y moderadamente reductoras.

El óxido de zirconio sinterizado se usa para fabricar turbinas de gas, revestimientos para tubos de motores a chorro y cohetes, en revestimientos de paredes de hornos de alta temperatura, como calentador de resistencia para hornos hasta 2000°C , en material de laboratorio para altas temperaturas, como crisoles para fusión de metales, bolsas de molienda de alta densidad relativa.

Tipo de pasta. Refractario de un sólo componente. Materias primas. ZrO_2 puro, más adición de CaO sólo a con adición de MgO para estabilización, u óxido de Zr estabilizado fundido. Aglutinante: Al_2O_3 , MgO hidróxido de Zr , cloruro de Zr , dextrina, almidón.

MATERIALES DE ZrSiO_4 .

Estos materiales presentan bajo coeficiente de expansión térmica ($2.24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ desde $24-590^\circ\text{C}$) y elevada conductividad térmica (a 1000°C , $0.010 \text{ Kcal-cm-S}^\circ\text{C}^{-1}$, a 100°C , $0.016 \text{ Kcal-cm-S}^{-1}\text{-}^\circ\text{C}^{-1}$), lo cual les confiere una excelente resistencia al choque térmico (de 1-5 ciclos desde 980°C hasta 1090°C , antes del fallo). Son resistentes a escorias, fosfatos, metales y productos químicos de carácter ácido. Se usan también en la fusión de metales preciosos.

PIEZAS DE PORCELANA DE ZIRCON DE BAJAS PERDIDAS.

Sus propiedades son intermedias entre las de la porcelana y las de la esteatita.

Tiene buena resistencia al choque térmico y al calor - gracias a su coeficiente de expansión bajo (a 20° $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$); junto con una resistencia mecánica satisfactoria; vitrificación completa. Tiene bajo factor de potencia (de 0.0002-0.0020 M ciclos) y bajo factor de pérdidas (0.016-0.210 ciclos) hasta de 200°C.

Las pastas de ZrSiO_4 se moldean por los métodos cerámicos tradicionales añadiendo arcilla para conferirles plasticidad. No obstante, el zircón es muy abrasivo a los moldes.

Para muchas aplicaciones eléctricas la porcelana de zircón es superior a todas las restantes excepto a la alúmina sinterizada, si bien ésta resulta demasiado costosa para ser competitiva.

Se fabrican de pastas de ZrSiO_4 bujías de encendido, inductores de circuito (de alta intensidad), bases de soporte para resistores de tubo. Aislantes para altas temperaturas y alto voltaje. Placas de terminales e interruptores.

Tipo de pasta. Porcelana de zircón.

Materias primas, Zircón, Silicatos dobles de zirconio y alcalinotérreos. Arcilla, Bentonita.

AISLANTES TERMICOS.

Las pastas de ZrO_2 estabilizado pueden usarse como material altamente refractario hasta 2400°C (4332°F), de baja -

conductividad térmica (a 1100°C, $0.0015 \text{ cal-cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$) y baja calor específico (0.168) y por consiguiente dotado de poca capacidad de almacenamiento de calor, a pesar de su elevada densidad agranel (2.5 g/Cm^3). Puede usarse tanto en condiciones oxidantes como reductoras.

El óxido de ZrO_2 estabilizado se usa también como resistencia eléctrica para hornos. Estas resistencias tienen la composición siguiente:

ZrO_2	94.10 %
CaO .	4.96 %
SiO_2	0.20 %
Fe_2O_3	0.52 %
TiO_2	0.22 %

y la propiedad de poseer una resistencia negativa.

Se utiliza en 2 tipos de hornos. En el horno de Ultrafrecuencia, que consiste en una mufla aislada de ZrO_2 estabilizado que está rodeado por una bobina de inducción alimentada con frecuencias muy altas que llegan hasta Mc/s. La mufla se calienta inicialmente por gas hasta que se hace conductora y a continuación se calienta por la bobina de inducción. En hornos de resistencia el tubo de ZrO_2 estabilizado lleva un arrollamiento al Mo puro. Se aíslan los dos con ZrO_2 granulado y se conectan en paralelo cuando se conecta la corriente, este circula a través del Mo, el cual calienta el ZrO_2 hasta que éste es capaz de transportar por si mismos una proporción creciente de la corriente. En algunos casos el arrollamiento de Mo conduce solamente el 9% de la corriente. Tales hornos pueden operar continuamente a 2000°C.

Tabla 1.

TEMPERATURA		RESISTIVIDAD
°C	°F	Específica (R/Cm)
700	1292	2300.0
1200	2192	77.0
1300	2372	9.4
1700	3092	1.6
2000	3632	0.59
2200	3992	0.32

Esta tabla nos muestra la resistividad específica medida a varias muestras de ZrO_2 estabilizado a diferentes temperaturas, notando que al incremento la temperatura disminuye - la resistividad específica, por lo tanto aumenta su conductividad eléctrica.

ZrSiO₄ (13).

El zircón (ZrSiO₄) se usa ampliamente en opacificante en esmaltes cerámicos. Su uso como opacificante se debe a que parte se mantiene como partículas suspendidas durante el fundido del esmalte y parte se cristaliza durante el enfriamiento.

Para poder usar el ZrSiO₄ como opacificante es necesario molerlo finamente sin alterar su pureza. La molienda se lleva a cabo normalmente molinos vibratorios usando el mismo zircón como medio de molienda. Mayor poder opacificante se obtiene con tamaño de partícula menor pero el costo del opacificante aumenta con la finura del material, se encuentran a la venta varios grados de finura. Algunos nombres comerciales del ZrSiO₄ son zircosil, zircopax, opozon, superzon.

Para obtener un vidriado completamente ópaco es necesario agregar de 12-15% de ZrO₂ a los vidriados transparentes.

El ZrSiO₄ produce color blanco, hace al vidriado más refractario y aumenta su resistencia a las rajaduras. Si se agrega de 10-21% la superficie del vidriado se vuelve excesivamente dura y resistente al rayado. Si se agregan cantidades aún mayores hay separación de cumulos de cristales en la matriz vítrea y si se agrega algún pegamento hay absorción preferencial del mismo entre los cristales y la matriz dando un aspecto moteado.

El ZrO₂ tiene un índice de refracción mayor que el ZrSiO₄ y es por lo tanto un opacificante más eficiente.

Sin embargo la diferencia se ve más que compensada por la diferencia de precio. El ZrO₂ es considerablemente más caro que el ZrSiO₄ de ahí que se use más extensamente este

último.

ZrB₂.

En general los diboruros de los metales de transición ofrecen una combinación atractiva de propiedades que incluyen alta resistencia específica, alta dureza, alto punto de fusión con buenas propiedades de resistencia a la oxidación hasta 1400°C.

Las propiedades del ZrB₂ se encuentra tabulada en la tabla # 2. Las propiedades de la tabla anterior han sido determinadas en materiales policristalinos que contienen la purezas entre dos y cinco por ciento.

El ZrB₂ tiene buena resistencia a la oxidación a 1300°C, sin embargo a temperaturas mayores la oxidación es extremadamente rápida y catastrófica. Este comportamiento es típico de los boruros de metales de transición y los únicos compuestos que muestran marcada resistencia a la oxidación son aquellos que pueden formar una capa vítrea resistente a la difusión de oxígeno hacia el sustrato termodinámicamente inestable. El ZrB₂ con 10% de MoSi₂ presenta un cambio radical en la resistencia a la oxidación. En este caso la resistencia a la oxidación a 1300°C y a 1950°C es muy similar.

ZrC.

Los carburos poseen los puntos de fusión más altos de todos los materiales conocidos. Son extremadamente duros y tienen una alta resistencia. Estos hechos hacen a los carburos potencialmente útiles para muchas aplicaciones a altas temperaturas, los que compiten con el grafito.

En el pasado, los carburos refractarios no han sido - usados extensamente por su poca resistencia al choque térmico y a la oxidación, por falta de conocimientos de sus propiedades térmicas, mecánicas y químicas y en algunos casos por su densidad muy alta.

El principal problema en el uso de carburos para aplicaciones a alta temperatura es su falta de resistencia al choque térmico, sin embargo se ha encontrado recientemente que - usados en unión de otros materiales como el grafito se mejora considerablemente esta propiedad.

TABLA # 2

PROPIEDADES FISICAS DE COMPUESTOS REFRACTARIOS
DE ZIRCONIO. (13)

NOMBRE	FORMULA	ESTRUCTURA CRISTALINA	DENSIDAD TEORICA (g/cm ³)	PUNTO DE FUSION (°F)
BORURO DE ZIRCONIO	ZrB	CUBICO	6.70	-----
	ZrB ₂	HEXAGONAL	6.10±0.10	5500±210
	ZrB ₁₂	CUBICO	3.63	4860
CARBURO DE ZIRCONIO	ZrC	CUBICO	6.80±0.10	5490-6460
NITRURO DE ZIRCONIO	ZrN	CUBICO	7.32-7.35	5400±50
OXIDO DE ZIRCONIO	ZrO ₂	MONOCLINICO	5.56	5010±150
		TETRAGONAL	6.10	
		CUBICO		
BERILURO DE ZIRCONIO	Zr ₂ Be ₁₇	HEXAGONAL	3.05	3600
	ZrBe ₁₃	CUBICO	2.72	2400±150
SILURIOS DE ZIRCONIO	Zr ₄ Si	-----	-----	2970±70
	Zr ₂ Si	TETRAGONAL	5.99	3930±100
	Zr ₅ Si ₃	HEXAGONAL	5.90	4080
	Zr ₃ Si ₂	-----	-----	4010±45
	Zr ₄ Si ₃	-----	-----	4040±45
	Zr ₆ Si ₅	-----	-----	4080±45
	ZrSi	HEXAGONAL	5.56	3850±50
	ZrSi ₂	ORTORROMBICO	4.88	2920±150

TABLA # 2

CONTINUACION

PROPIEDAD	VALOR ZrC	REPORTADO ZrN	MATERIAL Y DETALLES DE PRUEBAS.
DUREZA			
MACRO DUREZA			
70°F	9	8-9	Mohs
MICRODUREZA			
Kg/mm^2			
70°F	2600	1983	Knoop, 60 g CARGA
70°F	1830	1510	Knoop, 100 g CARGA

TABLA # 3

PROPIEDADES MECANICAS DEL NITRURO Y DEL CARBURO
DE ZIRCONIO

PROPIEDAD	VALOR REPORTADO		MATERIAL Y DETALLES DE PRUEBAS
	ZrC	ZrN	
RESISTENCIA A LA COMPRESION 10^3 psi 70°F	238	142	INFORMACION NO DISPONIBLE.
MODULO DE ELASTICIDAD 10^6 psi 70°F	49-51	--	INFORMACION NO DISPONIBLE.
70°F	45	--	PRENSADO CALIENTE: 92% DENSO; METODO SONICO; MUESTRAS DE $3 \times 1/2 \times 1/4$ IN.
70°F	59-60	--	PRENSADO CALIENTE; METODO SONICO;-- BARRAS PROBADAS PERPENDICULARMENTE A LA DIRECCION DEL PRENSADO CALIENTE (EN Ar) DE $3 \times 1/2$ "
70°F	58	--	ALGUNOS POR ENCIMA; PERO 95.5% -- DENSO.
70°F	49	--	ALGUNOS POR ENCIMA; PERO 91.10% -- DENSO.
70°F	39	--	ALGUNOS POR ENCIMA; PERO 85.0% -- DENSO.
RESISTENCIA AL IMPACTO $ft-lb/in^2$ 70°F	--	--	-----

TABLA # 4

RESISTENCIA A LA OXIDACION DE LOS BERILUROS DE ZIRCONIO.

FORMULA	% TEORICO DE DENSIDAD DE VOLUMEN	CONDICIONES DE PRUEBA		No. de MUESTRAS PROBADAS.	PESO, GANAN CIA Mg/Cm ³				PENETRACION DE OXIDO		
		TEMPERATURA	ATM		1	5	10	25	100 Hrs.	LONGITUD MILS	TIEMPO (Hrs)
Zr ₂ Be ₁₃	99	2300	AIRE HUMEDO	1	X	1.5	X	X	2.4	X	X
	?	2300	O ₂ SECO	1	0.4	0.8	1.1	1.5	X	X	X
	?	2500	O ₂ SECO	1	0.5	1.5	1.2	3.1	X	X	X
	99	2500	AIRE HUMEDO	1	X	1.5	X	3.5	6.1	100	0.8
	97	2500	AIRE* SECO	1	X	8.3	X	9.0	17.96	100	2.2
	97-99	2700	AIRE SECO	2	X	2.17	X	5-26	10-34	100	1.1-4.3
Zr ₂ Be ₁₇	99	2700	AIRE	1	X	9.5	X	24.0	46.0	100	6.5
	?	2300	O ₂ SECO	1	0.3	0.8	1.2	1.5	X	X	X
	?	2300	O ₂ SECO	1	0.5	1.6	2.1	3.0	X	X	X

PROPIEDADES MECANICAS DE BERILUROS DE ZIRCONIO

FORMULA	% TEORICO DE DENSIDAD DE VOLUMEN	TAMAÑO PROMEDIO DE GRANO MICRONS.	TEMPERATURA DE PRUEBA °F	PROPIEDAD MECANICAS			
				MICRODUREZA 2.5 Kg DE CARGA- Kg/mm ²	CURVAS DE EXPANSION 103 PSI	MODULO DE ELASTICIDAD 10 ⁶ PSI	RESISTENCIA AL IMPACTO IN-LB
Zr ₂ Be ₁₃	100	20	70	1000	39	18-41	0.11
	96-100	25-50	2300	--	14-37	13-40	0.27
	96-100	15-50	2500	--	8-37	7-40	0.15
	96-100	24-45	2750	--	13-25	7-10	--
Zr ₂ Be ₁₇	100	--	70	1130	--	43	--
	100	30	2300	--	35-44	24-26	--
	100	15-30	2500	--	20-38	14-48	--
	100	30	2750	--	24	10	--

TABLA # 5

DIAGRAMAS DE FASE.

Para conocer que reacciones son posibles cuando se mezclan dos o más sustancias, es necesario analizar varias funciones termodinámicas y calcular las constantes de equilibrio. Sin embargo otra forma de atacar el problema consiste en observar directamente las condiciones de equilibrio del sistema de interés en términos de las fases presentes bajo condiciones diversas de temperatura y presión.

Los datos se expresan en un diagrama de fases. De la información contenida en estos diagramas se puede averiguar la composición de las fases presentes a cualquier temperatura, la solubilidad de un componente en otro en función de la temperatura, la temperatura en que aparece el líquido por primera vez en el sistema y como varía el contenido y composición del líquido con la temperatura. A continuación se revisan los diagramas de fase del ZrO_2 con otros óxidos.

SISTEMA ZrO_2-SiO_2 .

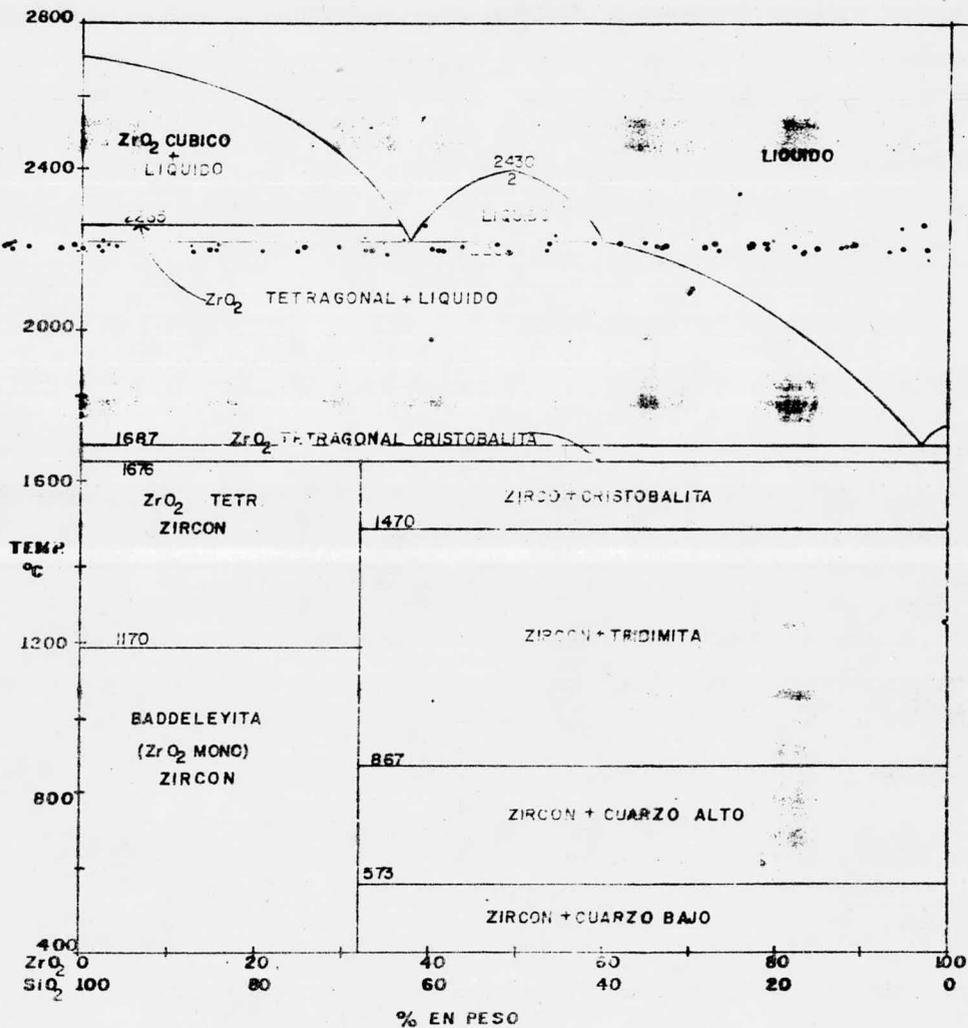
El compuesto $ZrSiO_4$ contiene 98% en peso o más del mineral zircón. En vista de la importancia petrológica y tecnológica de este mineral, es altamente deseable la información-exacta sobre la estabilidad térmica del $ZrSiO_4$. Sin embargo en los estudios más recientes no existe un acuerdo en la forma en que el $ZrSiO_4$ se descompone antes de la temperatura de fusión.

La incertidumbre relativa a la estabilidad térmica del $ZrSiO_4$ se refleja en los diagramas de fase mostrados para el sistema ZrO_2-SiO_2 . Hasta el momento han sido presentados tres configuraciones distintas fundamentales. En los diagramas presentados por Washburn y Libman (38) y Zhirnowa (42) nos muestran al zircon con un punto de fusión congruente a $2255^\circ C$ y $243^\circ C$, respectivamente. A diferencia de los diagramas de Geller y Lang (15) y Cocco y Schromek (7), los cuales presentan al zircon fundiendo incongruentemente a $1775^\circ C$, 135° abajo de la eutéctica, zirconia-silica. Pero esta situación se complica por falta de acuerdo en las reglas de inmiscibilidad del líquido, en la solución sólida rica en zirconio, y de la inversión en la región límite de zirconio.

Posteriormente de los resultados obtenidos por estudios recientes de Buttermann (5); Beard, Bradley, Buttermann y Foster (1), nos muestran una solución razonable a la mayoría de los datos en conflicto. La confirmación ha sido obtenida por medio de datos teóricos y experimentales de otras fuentes de investigación Rosen y Muan (30), Jones, Kimura y Muan (18), incorporándolos finalmente junto con otros datos recientes en un diagrama de fase ZrO_2-SiO_2 , el cual se muestra en la fig. 1.

El diagrama muestra una región de dos líquidos entre 41 y 62% en peso de sílice, con un límite inferior de temperatura a 2250 (36). Glasser y colaboradores (16) por medio de datos teóricos sugiere un diagrama hipotético que envuelve una región de dos líquidos entre 10 y 53 moles por ciento de sílice, abarcando con ello la relación 1:1 correspondiente a $ZrSiO_4$. Por otro lado, una mezcla de 50% de SiO_2 y 50% en peso de ZrO_2 quemados a 2350°C por treinta segundos mostraron un buen desarrollo de inmiscibilidad ha sido adentado en el diagrama propuesto por (36), quienes consideraron el rango más estricto de inmiscibilidad se adopta en la fig. 1. Un rasgo importante omitido en los diagramas anteriores es el que involucra las inversiones polimórficas en el límite de la región de zirconio y sílice, siendo las inversiones de sílice a 573°, 867°C, y 1470°C las más conocidas y las cuales se incluyen en el diagrama de la figura No. 1. En este diagrama se mantiene la opinión de que la tridimita es un verdadero polimorfo de sílice y que la temperatura de inversión de zirconio monoclinico a tetragonal es 1170°C y de tetragonal a cúbico es 2285°C basándose en los descubrimientos de Mumpton y Roy (28) y Smith y Cline (25) respectivamente.

Un rasgo permanente en este diagrama es la ausencia de solución sólida en el límite de zirconia, aunque en los diagramas de (9,15,42) hacen notar una solución sólida extendiéndose de ZrO_2 puro a la región de tres a diez por ciento de sílice, pero no es clara su evidencia. Se sugiere que la solución sólida en ZrO_2 no exceda de 0.1% de SiO_2 (o 0.3% de $ZrSiO_4$), (26)

FIG. 1. DIAGRAMA DE FASE ZrO_2-SiO_2

SISTEMA ZrO_2 -MgO.

Los diagramas de fase ZrO_2 -MgO han sido estudiados por varios investigadores cuyos resultados han sido compilados por Weber (39). Ruff y Ebert (31) informan que la combinación de los dos óxidos forman fase cúbica alrededor de $1400^\circ C$. Sin embargo, posteriormente Ebert y Cohn (11) establecen que el ZrO_2 y el MgO forman una serie limitada de soluciones sólidas más que un compuesto como se pensaba en un principio. Pero anteriormente todos los resultados indicaban que las soluciones sólidas cúbicas eran estables a cualquier temperatura. Sin embargo, Duwez y colaboradores (10) reportan que las soluciones sólidas cúbicas de MgO en ZrO_2 se descomponen dando sus óxidos constituyentes abájo de $1400^\circ C$.

En la fig. No. 2 se muestra el diagrama de fase entre el ZrO_2 y el MgO.

En este sistema el uestectico se encuentra a cincuenta moles por ciento de MgO (24.5% en peso) y a una temperatura de $2170^\circ C$, las fases que solidifican a la composición eutéctica son MgO y una solución solidarica en ZrO_2 cúbico, al enfriarse el ZrO_2 cúbico se transforma en estructura tetragonal y posteriormente en monoclinica que es la forma estable a temperatura ambiente, poco o casi nada de óxido de magnesio queda como solución sólida en la fase ZrO_2 monoclinico a temperatura ambiente. Algunos investigadores (20) han encontrado que el óxido de magnesio no forma ninguna solución sólida con el ZrO_2 monoclinico y que la solubilidad de MgO en ZrO_2 tetragonal es menor a un molde por ciento a $1300^\circ C$.

Del diagrama que se presenta en la fig. 2, es aparente que el ZrO_2 cúbico es la forma estable a la temperatura y composición de la eutéctica, mientras que a temperatura ambiente la forma monoclinica es la estable. Sin embargo esta

transformación es lo suficientemente lenta para que a alta temperatura no se transforme toda la fase cúbica al polimorfo monoclinico durante el enfriamiento. A medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento se detecta menos ZrO_2 monoclinico, y cuando esta eutéctica se mantiene a $1200^\circ C$ por veinticuatro horas todo el ZrO_2 cúbico se transforma a la forma monoclinica.

Encontrándose que para la inversión de tetragonal cúbica a 98 moles por ciento de ZrO_2 más dos moles por ciento de ZrO_2 más dos moles por ciento de MgO , la temperatura de inversión es $2343^\circ C \pm 2^\circ C$; para 94.5 moles por ciento de ZrO_2 más 5.5 moles por ciento de MgO , la temperatura es $2280 \pm 9^\circ C$. Donde la frontera de fase entre el campo de las soluciones cúbicas más MgO se encuentra a 26 moles por ciento de MgO a $1750^\circ C$.

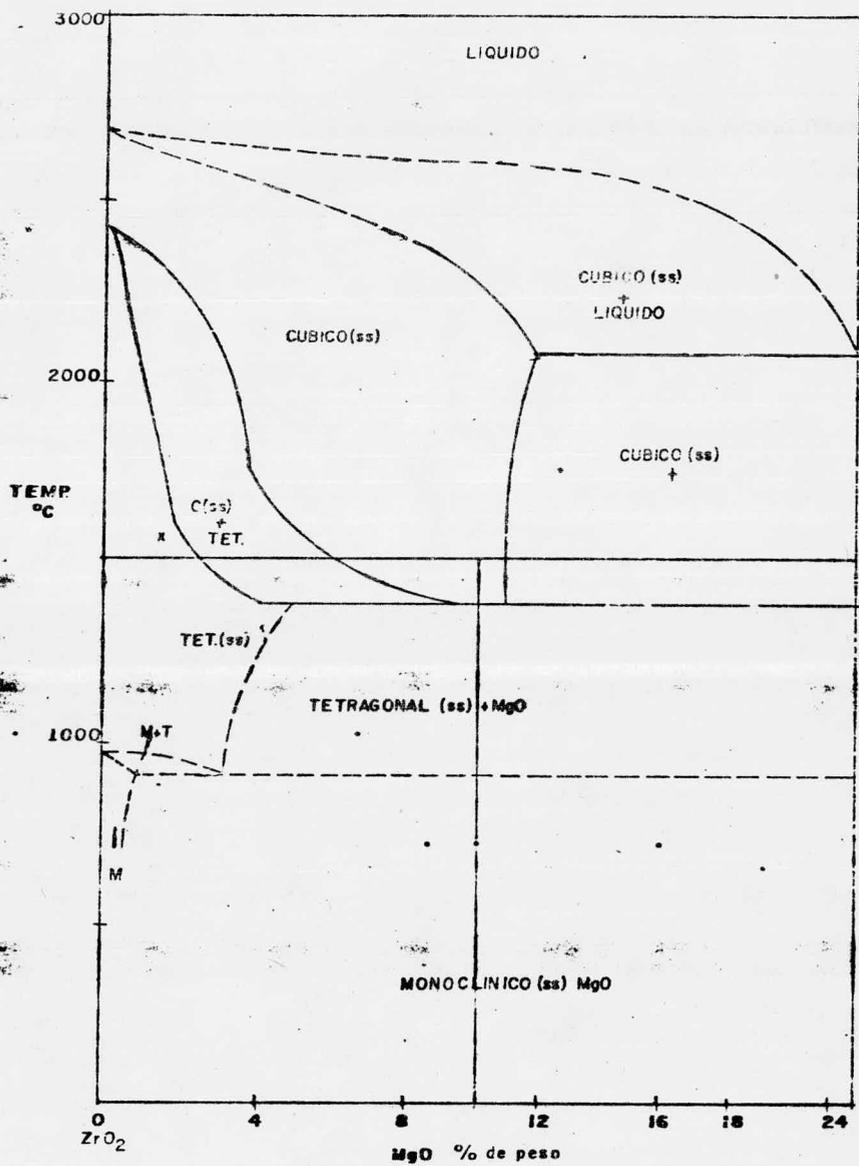
El mecanismo de descomposición de la fase tetragonal procede de acuerdo a los siguientes factores: 1) La formación de los núcleos de la solución sólida tetragonal en la superficie del grano, 2) El crecimiento de los núcleos dando lugar a la formación de una interfase, 3) El crecimiento irregular de la interfase hacia el interior del grano. Un paso importante en el crecimiento de la fase tetragonal es la difusión de los iones magnesio fuera de la región de crecimiento.

Se ha medido la resistencia a la fractura de composiciones eutécticas enfriadas a diferentes velocidades y se encontró que la velocidad de enfriamiento practicamente no afecta la resistencia a la fractura. Sin embargo en nuestras tratadas a $1200^\circ C$ por 24 horas, la resistencia aumenta en un 50% (de 23,000 psi a 33,000 psi), el aumento en la resistencia se puede atribuir a las fuerzas de compresión que se generan en la matriz de ZrO_2 durante la transformación de la for-

ma cúbica a la monoclinica.

En cambio si la muestra se calienta a 1200°C por 96 - horas la resistencia a la fractura disminuye nuevamente el va -
lor que tenía antes de templar la muestra. Esto se debe a -
que se han liberado los esfuerzos de compresión provocando -
que la resistencia a la fractura disminuya nuevamente. Estas -
fuerzas de compresión son debidas al incremento en volúmen -
que se observa en el paso de la forma cúbica a la monoclinica.

Otro factor que puede contribuir a los cambios en re--
sistencia observados es la formación de precipitados de MgO -
en la matriz de ZrO_2 cuando este se transforma de cúbico a mo -
noclinico.

FIG.2 SISTEMA ZrO_2 - MgO

SISTEMA ZrO_2 -CaO.

El ZrO_2 estabilizado con CaO es un material importante tanto desde el punto de vista industrial como científico, se trata de una sustancia no estequiométrica con una estructura defectuosa de fluorita siendo los defectos sitios vacantes de aniones, y cuya fórmula general es $Ca_x Zr_{1-x} O_{2-x}$. Las propiedades de este material (tales como el punto de fusión, expansión térmica y la conductividad eléctrica), son funciones del parámetro X. La composición de equilibrio estable a una temperatura dada debe definirse lo mejor posible para que la medida de sus propiedades sean significativas. El estudio de los diagramas de fase, se han dividido en dos grupos, el primero no informa de ningún compuesto en el campo cúbico, solamente considera dos líneas imaginarias que definen el campo cúbico y que fuera de estas líneas existen dos regiones de fase, del lado izquierdo la fase cúbica más ZrO_2 y del lado derecho la fase cúbica más $CaZrO_3$. Posteriormente Duwez y colaboradores (10) definieron las dos líneas verticales cercanas al campo cúbico y las sitúa una a 18.5 moles por ciento de CaO y la otra a 28 moles por ciento de CaO.

En el segundo grupo Fernandez y Beaudin (12) encontraron que se formaba un compuesto con fórmula $CaZrO_9$ cuando se tenía 20 moles por ciento de CaO, formándose entonces el campo cúbico por la solución de un exceso de ZrO_2 en $CaZr_4O_9$.

Este compuesto se describe tentativamente como $CaZr_4O_9$ (alfa) abajo de $1650^\circ C$ y $CaZr_4O_9$ arriba de esta temperatura. La existencia de este compuesto da como resultado que el ZrO_2 cúbico estabilizado con CaO sea mucho más estable que el material estabilizado con MgO con el cual no forma compuestos. En este diagrama, fig. 3, en el cual se muestran los resultados de los dos grupos, el campo cúbico parece terminar en un lugar cercano a la transformación monoclinica tetrago-

nal del ZrO_2 . Sin embargo los resultados obtenidos por Garvie (14) dan valores de temperatura y composición más bajos, extendiéndose en el campo cúbico, y esto se debe al uso de $CaCO_3$ como reactivo en lugar de CaO .

La estructura monoclinica (T menor que $2200^\circ C$) y la tetragonal ($1200^\circ C$ menor que T menor que $2200^\circ C$) del ZrO_2 presentan conductividades eléctricas a altas temperaturas que varían con la presión de oxígeno y la temperatura, aunque parte de esta conductividad puede ser iónica es casi seguro que su naturaleza sea electrónica. Cuando se incorpora CaO en cantidades que varían entre 12.5 y 22 moles por ciento aumenta la estabilidad de la forma cúbica y esta permanece estable a temperaturas mucho más bajas. El ZrO_2 estabilizado con CaO presenta una considerable conductividad que es predominantemente iónica e independiente de la presión de oxígeno. Se ha probado que la corriente se transporta por iones O^{2-} , esta transportación se atribuye a sitios vacantes de oxígeno que se forman para compensar la carga cuando los iones Ca^{2+} divalentes reemplazan a los iones Zr^{4+} tetravalentes. Se ha probado que éste mecanismo de incorporación de calcio predomina a cualquier temperatura para concentraciones altas de calcio (mayores o iguales que 20 moles por ciento). Para concentraciones menores de calcio este mecanismo es dominante sólo a temperaturas medias (para 10 moles por ciento de Ca , a T menor o igual a $1000^\circ C$), ya que a temperaturas más altas el calcio se incorpora intersticialmente. A temperaturas más altas (aproximadamente $2000^\circ C$) los iones de Ca^{2+} y los sitios vacantes de oxígeno están distribuidos al azar, en cambio a temperaturas bajas se observa un orden en la distribución de los iones Ca^{2+} dando lugar a una superestructura. Esto hace que la conductividad iónica disminuya en un factor de dos. Por lo tanto parecería razonable que al adicionar un donador se aumente la conductividad iónica. Sin embargo, esto presentaría un problema. De acuerdo a las reglas formuladas por Kroger y

colaboradores (25) y Kreger (23), el calcio que se usa como agente estabilizador, cuando se sustituye por zirconio, es esencialmente un aceptor y estando presentes donadores y aceptadores simultáneamente se ve afectada la concentración de los defectos de carga, así como los sitios vacantes y electrones o huecos, en grado tal que se puedan determinar por la diferencia de concentración de los dos. En caso de que la concentración del aceptor sea mayor que la del donador no afecta que el donador pudiera ser esperado contrariamente a que fuera observado.

Los cambios en conductividad que se observan entre ZrO_2 puro y ZrO_2 con otros óxidos puede atribuirse a cambios en la estructura cristalina.

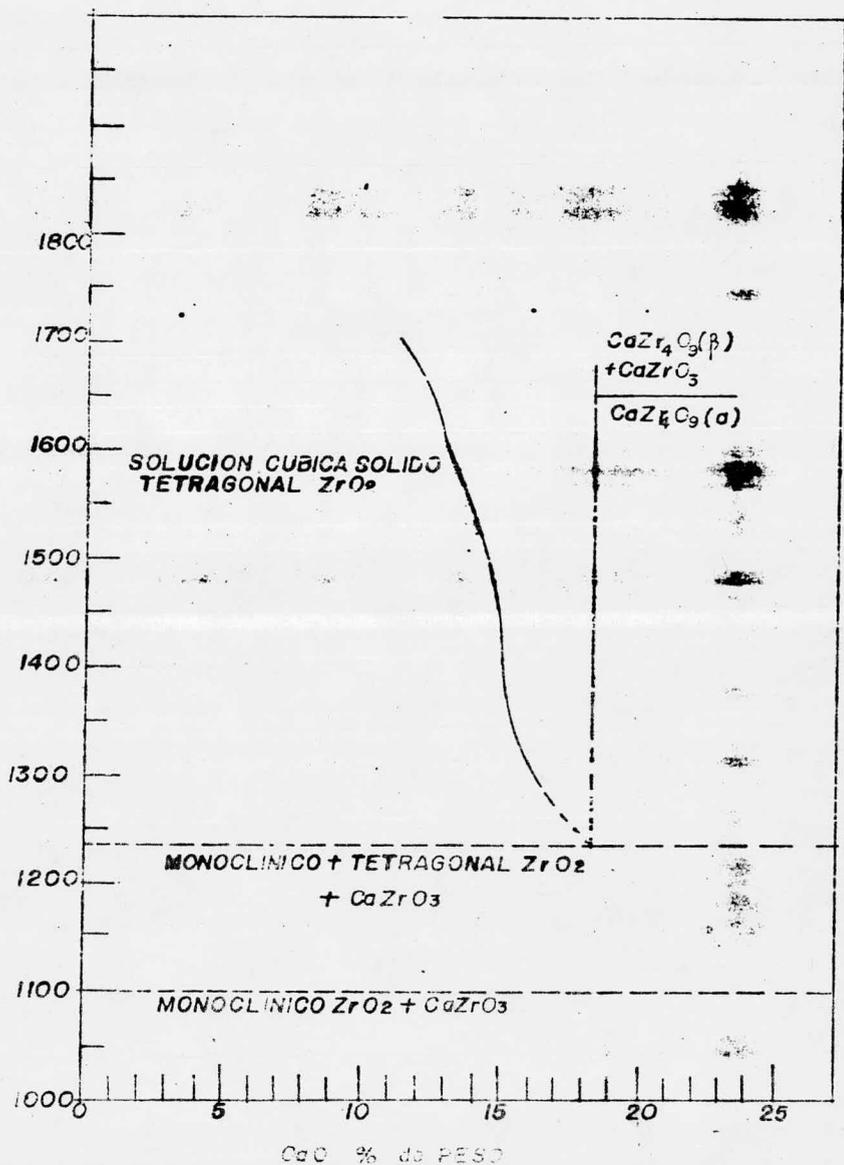


FIG 3 DIAGRAMA DE FASE CaO - ZrO₂

EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA $\text{MnO-FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

En el proceso de fabricación de acero los óxidos más importantes que se encuentran en las escorias son: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , CaO , y MnO . Cada uno de ellos afecta las propiedades refractarias de los ladrillos que constituyen el recubrimiento del interior de los hornos de producción de acero. Debido a sus propiedades refractarias el ZrO_2 y el zirconón (ZrSiO_4) son dos de los materiales satisfactorios de que se dispone para construir algunas partes de los hornos pero su aplicación hace necesario el conocimiento de la química de las reacciones del óxido de hierro y del óxido de manganeso, así como de otros óxidos que reaccionan con el ZrO_2 y el SiO_2 . Se ha podido establecer que el ZrSiO_4 funde incongruentemente entre 1600° y 1650°C para dar ZrO_2 y el líquido. A continuación se describen los diagramas binarios y ternarios que constituyen estos sistemas.

EL SISTEMA MnO-ZrO_2 .

El sistema MnO-ZrO_2 tiene un eutéctico a la temperatura aproximada de 1550°C y una composición de 37% en peso de ZrO_2 y 63% en peso de MnO . La máxima solubilidad del MnO en ZrO_2 es de 23% en peso y la máxima solubilidad de ZrO_2 en MnO es 6% en peso.

SISTEMA " FeO-ZrO_2 ".

Becherescu y Winter (2) han reportado la existencia de un compuesto con fórmula Fe_2ZrO_4 . Sin embargo, se ha comprobado por medio de rayos X que se trata de la forma tetragonal de ZrO_2 que se estabiliza por la presencia de óxido de hierro.

SISTEMA ZrO_2-SiO_2-MnO

En este sistema se forman seis fases cristalinas, siendo todas compuestos estequiométricos: silicé (SiO) rodmita ($MnSiO_3$), tephroita (Mn_2SiO_4), MnO , $ZrSiO_4$, y ZrO_2 .

Los dos últimos compuestos presentaron una cantidad moderada de MnO en solución sólida. Siendo la solubilidad máxima en $ZrSiO_4$ aproximadamente de 4% en peso de MnO y en ZrO_2 aproximadamente de 10% en peso de MnO , como derivado de las bajas temperaturas de los líquidos que se desarrollan en las mezclas adyacentes para los puntos de composición de $ZrSiO_4$ y ZrO_2 .

SISTEMA $MnO-FeO-ZrO_2$

No se muestra ningún compuesto ternario en este sistema. Existe únicamente una curva invariante que se extiende desde la eutéctica binaria $MnO-ZrO_2$ a $1535^\circ C$ hasta la otra eutéctica en el sistema $FeO-ZrO_2$ con temperatura de $1330^\circ C$.

SISTEMA $MnO-FeO-ZrO_2-SiO_2$

Para determinar las relaciones de fase en un sistema cuaternario, se pueden aprovechar los resultados de los sistemas que se obtienen. Los mejores resultados para algún sistema particular dependerán a la naturaleza de las relaciones de fase que se esperan; como podrían ser: el número y naturaleza de las fases probables de existir; el grado de formación de solución sólida entre las diferentes fases y la naturaleza de las fases entre los límites de los sistemas ternarios $MnO-ZrO_2-SiO_2$ y " FeO "- ZrO_2-SiO_2 son bastante similares debido al comportamiento similar de los cationes Mn^{2+} y Fe^{2+} en las estructuras iónicas que se encuentran en estos dos sistemas.-

Por lo tanto, se puede esperar que el rango dominante en las relaciones de fase del sistema cuaternario $\text{MnO-FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ puede ser la existencia de curvas de líquidos invariantes entre puntos invariantes por la cara $\text{MnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ del tetraedro. Por lo tanto, las relaciones de fase en el sistema cuaternario, serán las regiones adyacentes a las curvas invariantes.

En los límites del sistema ternario $\text{MnO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ rodomita (MnSiO_3) es una de las fases cristalinas estable, dándose como fase similar (FeSiO_3) la cual no aparece en el sistema ternario $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Por lo tanto el volumen de la fase de metasilicato debe terminar en algún lado del tetraedro comenzando por el lado MnO-SiO_2 hacia el lado " FeO-ZrO_2 ". Los resultados obtenidos de las relaciones de fase del sistema cuaternario, combinados con los datos disponibles del sistema ternario se muestran en la figura No. 4. Las fases cristalinas que están en equilibrio con el líquido en este sistema son: zircón, zirconita, sílica (tridimita o cristobalita) rodomita, olivina y manganowstita. La composición de la fase líquida al punto invariante se muestra a 21% en peso de MnO , 35 por ciento en peso de FeO , 5% en peso de ZrO_2 , y 39% en peso de SiO_2 . En estos puntos el líquido se encuentra en equilibrio con la sílica, el zircón, la rodomita, y la oliviana a una temperatura de 1173°C .

Como se puede observar en la fig. No. 4, las seis curvas de los líquidos invariantes ocurren en el tetraedro representando al sistema y cada curva representa la composición del líquido el cual está en equilibrio simultáneo con tres fases cristalinas. La naturaleza de las fases presenta y los cambios de temperatura en los límites de estas curvas han sido simplificados y se muestran como una inserción en la fig. No. 4.

Tomando en cuenta las consideraciones hechas en la fig. No. 4 se ha podido establecer que hay varios factores que afectan la estabilidad química del ZrO_2 y del $ZrSiO_4$ como materiales refractarios la temperatura a la que se forma el líquido; la cantidad relativa de líquido que se forma como aumenta ésta cantidad con la temperatura y las propiedades de la fase líquida, especialmente su habilidad para penetrar el refractario.

La temperatura más baja a que se forma líquido bajo condiciones de equilibrio en el sistema $MnO-SiO_2-ZrO_2$ en $1245^\circ C$ y la máxima temperatura a la que cualquier mezcla con un contenido mayor al 4% en peso de MnO puede calentarse sin que se forme líquido es $1285^\circ C$. Por lo tanto, a temperaturas relativamente bajas la efectividad del ZrO_2 y especialmente del $ZrSiO_4$ como material refractario se reduce. Afortunadamente los líquidos que se forman tienen bajo contenido de ZrO_2 . Por lo tanto, la cantidad de líquido que se forma inicialmente para una cantidad dada de MnO será pequeña. Por ejemplo, la adición de 5% en peso de MnO a un cuerpo de ZrO_2-SiO_2 cerca de la composición del $ZrSiO_4$ causa que se forme menos del 10% de líquido aproximadamente $1300^\circ C$. La cantidad del líquido no aumenta apreciablemente hasta que se llega a la temperatura de $1670^\circ C$ (la temperatura más baja de la región de los líquidos).

Las mismas consideraciones que se presentan en el párrafo anterior para el sistema $MnO-ZrO_2-SiO_2$ se aplican al sistema $MnO-FeO-ZrO_2$. De la observación de las reacciones que se efectúan en el sistema $FeO-MnO-SiO_2$ con ZrO_2 o $ZrSiO_4$ puede concluirse que la presencia de estos óxidos va en detrimento de estabilidad térmica del cuerpo refractario a las temperaturas de operación (aproximadamente $1500-1600^\circ C$) la cantidad de líquido presente en mezclas de alto contenido de MnO -

será aproximadamente igual que en las mezclas ricas en FeO a la misma temperatura. Por tanto, aunque el FeO deteriora más los refractarios de ZrO_2 t $ZrSiO_4$ a baja temperatura, a temperaturas altas el efecto del FeO y del MnO son muy similares.

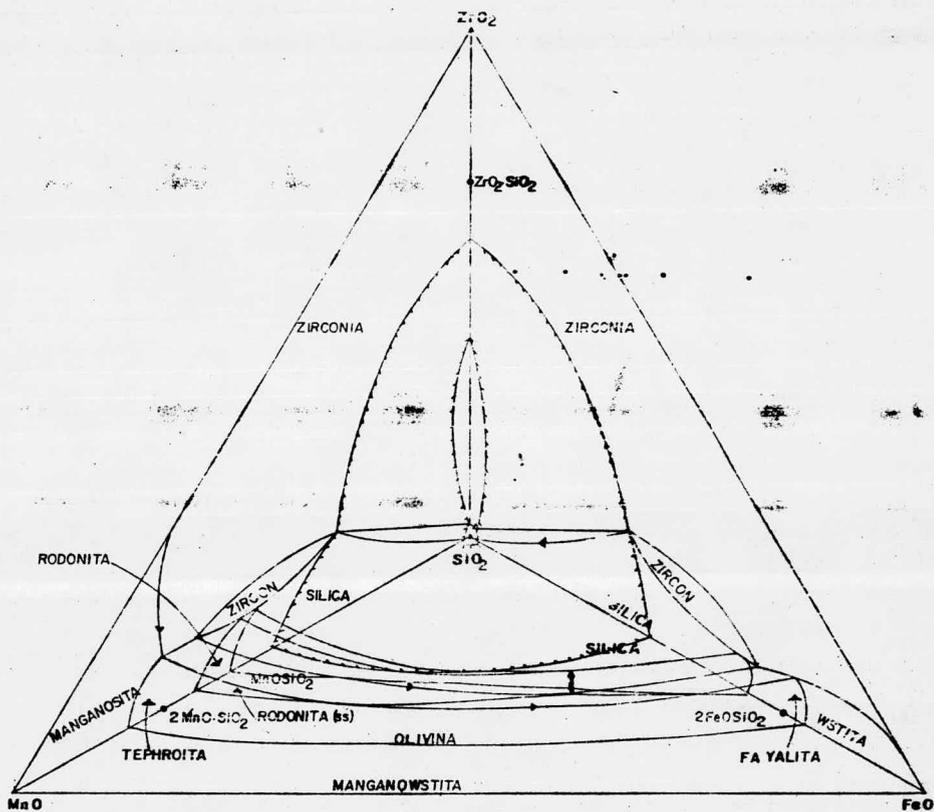


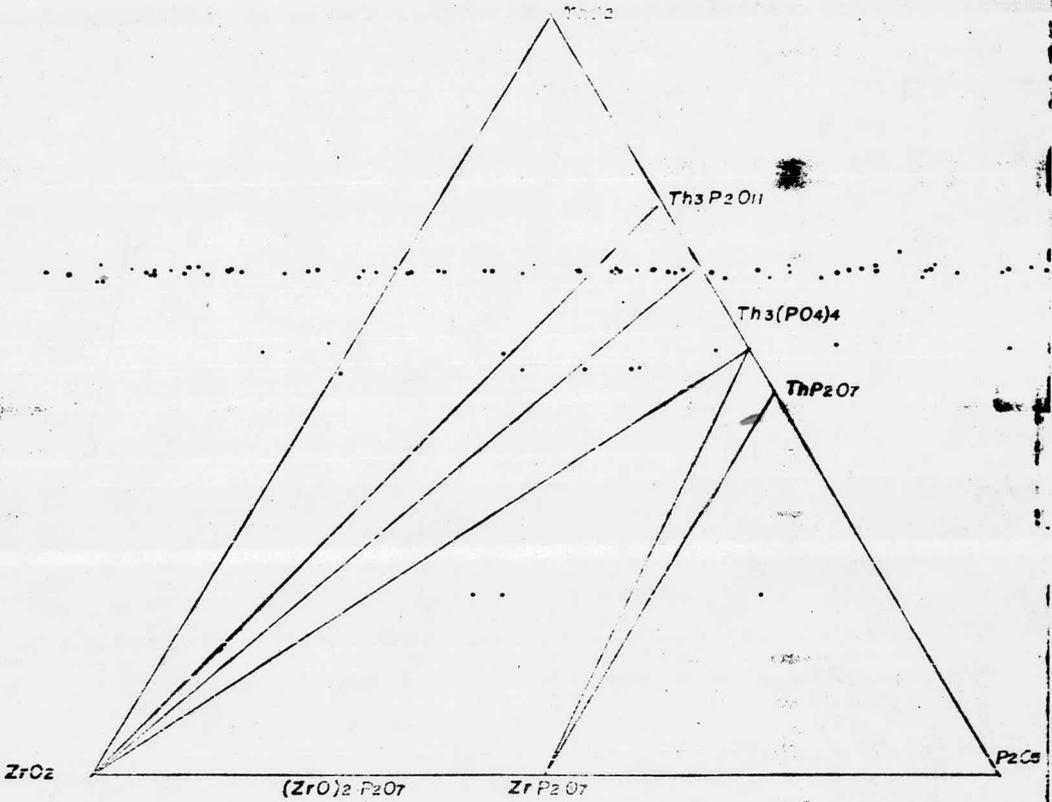
FIG. 4. SISTEMA $\text{MnO}-\text{FeO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$

SISTEMA $ZrO_2 - ThO_2 - P_2O_5$.

El sistema $ZrO_2-ThO_2-P_2O_5$ es de interés industrial porque contiene un cierto número de fases de baja expansión térmica, tales como, la serie de soluciones cúbicas ZrP_2O_7 y las soluciones sólidas $3ThO_2-2P_2O_5$ y la forma metaestable $2ZrO_2 \cdot P_2O_5$.

Estas fases, las cuales se muestran en la fig No. 5 - pueden ser la base para la preparación de cuerpos cerámicos - semi refractarios y resistentes al choque térmico. La forma estable del $2ZrO_2 \cdot P_2O_5$ presenta una expansión térmica lineal-moderadamente alta por lo que no tiene tanto interés como la forma metaestable. La forma estable se obtiene solamente - cuando se usan fundentes como el fluoruro de litio y el carbonato de litio (Li_2CO_3) y por tratamientos térmicos suficientemente prolongados. Como la forma metaestable es muy persistente y sus propiedades de expansión son interesantes desde - el punto de vista de la preparación de cuerpos con materias primas relativamente puras para evitar la formación de la fase estable. Por otro lado, la presencia de los mineralizadores o fundentes que dan lugar a la forma estable, tiene otro efecto indeseable, el cual consiste en disminuir la refractividad del sistema.

t.e - lines



RELACIONES DE EQUILIBRIO EN EL SISTEMA.

ZrO_2, ThO_2, P_2O_5

ANALISIS DE MATERIALES QUE CONTIENEN ZIRCONIO. (3)

La necesidad de usar el método clásico para el análisis de zirconio y de refractarios de ZrO_2 esta desapareciendo. La aplicación del método de coagulación a la determinación de sílice seguido de la separación del ZrO_2 por precipitación como el cupferrato deja una solución en la que pueden determinarse todos los demás constituyentes con la excepción de los alcalis.

Otros métodos para la determinación de zirconio son más específicos que el de precipitación con cupferrón, pero los filtrados no son tan fáciles de tratar para determinaciones subsecuentes. El fierro y el titanio que precipitan con el zirconio están en cantidades pequeñas y la determinación de zirconio por diferencia puede justificarse. Otro punto relevante concerniente al procedimiento es que la sílice que no se separa por coagulación no precipita como cupferrato sino que se mantiene en solución y puede determinarse colorimétricamente.

PREPARACION DE MUESTRA

La muestra para análisis se muele a pasar completamente malla 200. Se recomienda usar mallas no metálicas.

Los materiales que contienen zirconia son frecuentemente extremadamente duros. Para trabajo de rutina es suficiente moler la muestra en un mortero de percusión de fierro y pasarla por un iman. Para trabajo más preciso es mejor usar un mortero de agata.

El uso de un mortero de carburo de boro permite moler los materiales de zirconio con un mínimo de contaminación.

PROCEDIMIENTO

Determinación de pérdidas por calcinación. Se pesa un gramo de muestra finamente molida y seca (110°C) en un crisol de platino. Se mete el crisol a la mufla y se calienta lentamente hasta $1000 \pm 25^{\circ}\text{C}$, 30 minutos de calcinación es suficiente para tener peso constante.

DETERMINACION DE SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO y MgO .

DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA.

Se pesa un gramo de la muestra finamente molida y seca en un crisol de platino; se agregan cinco gramos de mezcla de fusión y dos gramos de ácido bórico y se mezclan íntimamente. Se calienta el crisol tapado en un mechero, lentamente al principio y aumentando la temperatura gradualmente hasta calor completo. Finalmente se calienta el crisol en la mufla a 1200°C por quince minutos. Se saca de la mufla y se enfría.

Se agregan quince ml de ácido sulfúrico diluido (1+1) y 20 = 1 de ácido clorhídrico diluido (1+1). Se transfiere el crisol a un baño de vapor para facilitar la disolución de la mezcla fundida. Si la solución se gelifica antes de que la disolución sea completa es necesario agitar el gel con una varilla de vidrio. Cuando haya disolución completa, se quita la tapa y se lava lo que tenga adherida hacia el crisol con la menor cantidad de agua posible.

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE SILICA.

Se deja el crisol en baño de vapor hasta que se forma un gel duro y después se agita hasta que la mezcla sea homogé

nea, asegurándose que el gel adherido a los lados del crisol se desprendan completamente.

Se añade lentamente, con agitación, 5 ml de solución coagulante de óxido de polietileno (2.5 g/l) y se mezclan bien, asegurándose que el gel adherido a los lados del crisol se rompe en contacto con el coagulante. Se agregan 10 ml de H_2O , se mezcla y se deja reposar por 5 minutos.

Se filtra usando como solución de lavado ácido clorhídrico diluido (1+19) y caliente, después con H_2O caliente hasta que este libre de cloruros (usualmente hasta un volumen de 400 ml). El precipitado de sílice obtenido por este método es mas voluminoso que el obtenido por deshidratación. Se guarda el filtrado y los lavados.

Se pasa el papel y el precipitado a un crisol de platino tarado. Se calcina a baja temperatura hasta que el precipitado este libre de materia carbonosa y después se calienta en una mufla a $1200^{\circ}C$ a peso constante, usualmente 30 minutos. La calcinación debe empezarse a más baja temperatura que la normalmente usada, una cantidad apreciable de carbón puede permanecer después de la calcinación, pero este peso parece despreciable y no afecta los resultados. Se humedece el contenido del crisol con H_2O , se añaden 5 gotas de ácido sulfúrico diluido (1+1) y 10 ml de ácido fluorhídrico (40% peso/peso) se evapora a sequedad en un baño de arena en una campana. Se calcina a $1000^{\circ}C$, se enfría y pesa para la evaporación, se calienta el crisol y el residuo, lentamente al principio, con una flama de gas y finalmente por 5 minutos a $1200^{\circ}C$. Se enfría y pesa. - La diferencia entre los dos pesos representa la sílice "

PREPARACION DE LA SOLUCION COMBINADA DEL FILTRADO DE SILICE Y LA SILICE RESIFUAL.

Al filtrado de la determinación principal de sílice se agregan 40 ml de ácido clorhídrico ($d=1.18$) y la solución se hierve a un volumen de alrededor de 250 ml debe evitarse la ebullición prolongada. Se funde el residuo del tratamiento del ácido fluorhídrico de la sílice "gravimétrica" con 2 g de piro sulfato de potasio. Se disuelve el fundido en 10 ml de agua y 5 ml de ácido sulfúrico diluido (1+1), en el crisol, sobre una flama baja de gas. Se agregan a esta solución el filtrado de sílice para formar la "solución combinada".

DETERMINACION DE LA SUMA DE LA MEZCLA DE OXIDO (ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3)

Se enfría la "solución combinada" a una temperatura menor de $10^\circ C$ en agua helada o preferentemente en un refrigerador.

Se añaden lentamente 125 ml de solución de cupferrón (60g/1) con agitación, seguida de una pequeña cantidad de pulpa de papel filtro (sin cenizas). Se mantiene el matraz en frío por cinco minutos y se agrega algunas gotas más de solución de cupferrón. (60g/1) para comprobar que ya no hay más precipitación.

Se filtra en papel whatman No. 42, transfiriendo el precipitado al filtro con un chorro de solución de cupferrón. Se lava completamente el precipitado con más solución fría de cupferrón.

Es esencial mantener la solución fría durante la filtración y el lavado, si no el precipitado se vuelve a retener y no puede lavarse efectivamente.

Se pasa el precipitado a un crisol de platino a peso constante. Se reserva los filtrados y lavado si se requieren análisis posteriores.

Se coloca el crisol con su contenido en una estufa a 110°C hasta que el precipitado esté seco y entonces se quema el carbón a temperatura baja en una campana, debe tenerse mucho cuidado en este punto pues el precipitado tiende a fundir y puede perderse parte de él si hay proyecciones. Se enfría y pesa. El peso es el de óxido de zirconio, titanio y hierro en la muestra de un gramo.

Se funde cuidadosamente la mezcla calcinada en el mismo crisol de platino con 15 g de piro sulfato de potasio. Se enfría el crisol y se disuelve el fundido en 30 ml de agua y 20 ml de ácido sulfúrico diluído (1+1), sobre una flama baja.

Se enfría la solución se diluye a 250 ml en un matraz volumétrico y se mezcla.

Esta solución se denomina "A".

DETERMINACION DE FIERRO

Se transfiere una alícuota de 5 ml de la solución "A" a un matraz volumétrico de 200 ml. Se agregan 2 ml de solución de cloruro de amonio (100 g/l) y 5 ml de una solución de fenantrolina 1:10 (10g/l). Se añade una solución de acetato de amonio (aproximadamente 10%) hasta color rosa y entonces se añade 2 ml de exceso.

Se deja reposar 15 minutos, se diluye a 200 ml y se mezcla. Se mide la densidad óptica de la solución contra agua en celdas de 10 mm a 510 mm o usando un filtro de color (Ilford 603) en un instrumento apropiado. El color es estable entre 15 y 75 minutos después de la adición de la solución de acetato de amonio.

Se determina el contenido de Fe_2O_3 de la solución por referencia con una gráfica de calibración.

DETERMINACION DE TITANIO (TiO_2)

Se transfiere una alícuota de 10 ml de la solución "A" a cada uno de los 2 matraces volumétricos de 50 ml A y B. Se añade al matraz A, 10 ml de solución de peróxido de hidrógeno (60%) y se llevan las dos soluciones a 50 ml agitando.

Se mide A contra B en celdas de 40 mm a 398 o usando un filtro de color (Ilford 601) en un instrumento apropiado. El color es estable entre 5 minutos y 24 horas después de la adición de la solución de peróxido de hidrógeno. Se determina el contenido de TiO_2 de la solución por referencia con una gráfica de calibración (preparada) sin la adición de ácido fosforico.

DETERMINACION DE ZIRCONIO (ZrO_2).

El peso del precipitado calcinado de cupferrón, menos-- la suma de los óxidos férricos y el TiO_2 en la muestra de un- gramo , es el peso del ZrO_2 en la muestra de un gramo.

Este método no distingue entre zirconia y Hafnia. El - valor obtenido para zirconia es $ZrO_2 + HfO_2$.

DISCUSION.

De los estudios realizados para los diagramas de fase de ZrO_2 con otros óxidos, se ha encontrado que en algunos casos se forman compuestos estables, metaestables y soluciones sólidas cúbicas que puedan emplearse como refractarios o como semirrefractarios. De hecho el ZrO_2 puro se emplea como material refractario, pero que al combinarse con otros óxidos se estabiliza evitando las inversiones cristalinas que van en perjuicio de su propiedad de refractario, la cual se ve disminuida por dichas transformaciones.

Analizando los resultados obtenidos en los sistemas recopilados de interés en este estudio, se encuentra:

En el sistema ZrO_2 - SiO_2 , se tiene un compuesto denominado zircón ($ZrSiO_4$) en aplicación como refractario. Presenta la desventaja que no hay información exacta sobre su estabilidad térmica, lo que repercute en la forma de descomponerse antes de fundir. Los resultados obtenidos muestran al zircón fundiendo a diferentes temperaturas, tales como 1540, 1720, 2250 y 2450°C por lo tanto al observar estos datos es recomendable que se use el zircón a temperaturas menores a 1800°C.

En el sistema ZrO_2 - MgO , primeramente se encuentra una serie de soluciones sólidas, que se podrían utilizar en la preparación de cuerpos cerámicos refractarios pero estas soluciones presentan la desventaja de descomponerse abajo de 1400°C. Sin embargo en estudios posteriores se ha encontrado otra región de soluciones sólidas cúbicas que si podrían servir para la formación de compuestos refractarios, con la ventaja de que se logra mejor estabilización con el MgO y mayores posibilidades en su utilización.

En el sistema ZrO_2 -CaO, se han encontrado compuestos estables y es donde el ZrO_2 presenta mejor grado de estabilización, los compuestos presentan baja resistividad eléctrica y baja volatilidad a altas temperaturas, siendo resistentes al choque térmico, de aquí su aplicación industrial como material refractario, como por ejemplo en material y equipo para laboratorio químico. En el capítulo de Usos y propiedades se describen estos compuestos estabilizados con CaO. Los inconvenientes más notables que presentan es que se descomponen al vacío y en atmósfera de carbón, nitrógeno e hidrógeno.

El sistema ZrO_2 - ThO_2 - P_2O_5 , presenta una serie de soluciones sólidas de baja expansión térmica, que pueden emplearse para la fabricación de cuerpos semirrefractarios empleándose materias primas puras para la obtención de los mismos. Hasta el momento no se encuentra ninguna aplicación de este tipo de materiales a nivel industrial por lo tanto quedan sujetos a pruebas para encontrarles uso comercial.

En el sistema cuaternario MnO - FeO - ZrO_2 - SiO_2 , los estudios realizados en este sistema fueron encaminados a encontrar los factores que afectan la refractividad de los ladrillos con que se recubren los hornos para la fusión del acero, siendo estos de ZrO_2 y $ZrSiO_4$, estableciéndose los factores que afectan la estabilidad química de los materiales como refractarios a temperatura a la que se forma el líquido, cantidad relativa de líquido que se forma, aumento de este con la temperatura y las propiedades de la fase líquida. Y la habilidad del líquido para penetrar el refractario.

Al observar las reacciones en el sistema MnO - FeO - SiO_2 con ZrO_2 o $ZrSiO_4$ los resultados indican que la presencia de estos óxidos va detrimento de la estabilidad térmica del cuerpo refractario a las temperaturas de operación que son 1500 a 1600°C. Sin embargo a baja temperatura solo el FeO deteriora

los refractarios de ZrO_2 y $ZrSiO_4$ y a alta temperatura el efecto del FeO y del MnO es similar o sea que ambos perjudican los ladrillos refractarios.

Además la aplicación que el ZrO_2 y el $ZrSiO_4$ en vidriados cerámicos como agentes opacificantes. El poder opacificante de estos compuestos va a depender del tamaño de partícula de los mismos, por lo que el costo del material aumenta con la finura del mismo. Las desventajas que presentan es que hacen el vidriado más refractario.

Las propiedades que presentan los boruros y los carburos de zirconio los hacen útiles para trabajos a altas temperaturas, estas propiedades son: alta resistencia específica, alta dureza y alto punto de fusión. El principal inconveniente es su falta de resistencia al choque térmico y a la oxidación, aunque recientemente se ha logrado mejorar estas propiedades combinando estos compuestos con otros materiales.

El método de análisis que se indica de la misma consiste en la coagulación para la determinación de sílice seguido de la separación de ZrO_2 por precipitación como el cupferrato, no es método específico para determinar ZrO_2 , pero deja una solución en la que se pueden determinar los demás constituyentes, excepto los álcalis, con mayor facilidad que los filtrados de un método específico. La desventaja que se presenta es que el óxido de fierro y el óxido de titanio precipitan con el ZrO_2 , encontrándose en cantidades pequeñas y la determinación del ZrO_2 se hace por diferencia ya que el método no distingue entre ZrO_2 y HfO_2 .

CONCLUSION

Debido a la gran aplicación que tienen los materiales refractarios en la industria se han realizado numerosos estudios enfocados al mejoramiento de las propiedades refractarias y de los factores que afectan a estos materiales para evitar los constantes deterioros que sufren en los tratamientos térmicos.

En este trabajo se analizan los sistemas de ZrO_2 con otros óxidos, encontrándose que estos sistemas son favorables para dicho propósito, además pueden proporcionar nuevos materiales con mejores propiedades refractarias y más resistentes a los tratamientos térmicos en condiciones apropiadas de trabajo a los ya existentes. Todo lo anterior se concluye de los resultados observados.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Beard, W. C., Bradley, J.E., Butterman, W. C., and Foster, W. R., Research on phase equilibria approach to growth of doped single crystals of refractory compounds., U.S. Air Force, off. Aerospace Res., rept. ARL 65-20 (1965).
- 2.- Becherescu, D. and Winter, F., Interactions between zirconium oxides and iron oxides at high temperatures, Silicates Ind., 34 1 17 20 (1969).
- 3.- Bennett, H. and Reed, R. A.
Chemical Methods of silicate Analysis
Academic Press
London (1971)
- 4.- Budworth, D. W.
An introduction to Ceramic Science
John Wiley and Sons
1973.
- 5.- Butterman, W. C., Equilibrium phase relations among oxides in the systems GeO_2 , $\text{GeO}_2\text{B}_2\text{O}_3$, $(\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2)_3$, and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Ohio State University, Ph. P. Thesis.
- 6.- Butterman, W. C. and Foster, W. R., zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ phase diagram., Amer. Mineral., 52 5-6 880-85 (1967).
- 7.- Cocco, A. and SchromeK, N., Stability of ZrSiO_4 at high temperature., Cerámica, 12, 45-48 (1958).
- 8.- Curtis, C. E., Development of zirconia resistant to thermal shock, J. Amer. Ceram. Soc., 30 6, 180-96 (1974).

- 9.- Curtis, C. E. and Sowman, H. G., Investigation of the thermal dissociation, reassociation, and synthesis of zirconia, J. Amer. Ceram. Soc., 36 6 190-98 (1953)
- 10.- Duwez, P., Odell, F. and Brown, F. F. Jr., "Stabilization of zirconia with calcia and magnesia", J. Amer. Ceram. Soc., 35 (5). 107-13 (1952)
- 11.- Ebert, F. and Cohn, E., "Ceramic of highly Refractory Materials VI", Z. Anorg. Allgen Chem., 213 (4) 41 - 321-32 (1933).
- 12.- Fernandes, S. and Beaudin, h., "Suñ-Sólidos Equilibria in the CaO-ZrO₂ System.; presented at the sist Annual Pittsburgh Diffraction Conference, Mellon Institute, Pittsburgh Pa., November 1963.
- 13.- Fraser. H.
Glazes for the Craft Potter
Watson-Guptill Publications
Nueva York (1973).
- 14.- Garvie, R. C., The cubic field in the sistem CaO-ZrO₂.,- J. Amer. Ceram. Soc., 51 10 553 56 (1968).
- 15.- Geller, R. F. and Lang, S. M., System SiO₂ ZrO₂., J. Amer. Ceram. Soc., 32, Suppl. p 157 (1949).
- 16.- Glasser, F. R., Warshaw, F. and Roy, R., Liquid inmiscibility in silicate systems., Phys. Chem. Glasses, 1, - 39-45 (1960).
- 17.- Graim, C. F., Phase relations in the ZrO₂ MgO system., - J. Amer. Ceram. Soc., 50 6 288-89 (1967).

- 18.- Jones, T. S., Kimura, S and Muan. A., Phase relations - in the system $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ Bull. Amer. Ceram. Soc., 45, 374 (1966).
- 19.- Jove, J. F. y Riley, W. C.
Modern Ceramics: "Some Principles and Concepts".
John Wiley and Sons
(1965).
- 20.- Kaver, E., Klinger, O. E. and Rabonau, A., "Conductivity Measurements in the System $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ", Z. Electrochem., - 63 (8) 927-36 (1959).
- 21.- Kennard, F. L, Bradt, R. C., and Stubican, V. S., Directional solidification of the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ eutectic., J. Amer. Ceram. Soc., 57 10 428-31 (1974).
- 22.- Kingery, W. D., Bowen, H.K. and Uhlmann
Introduction to Ceramics
John Wiley and Sons
2a. Edición
Nueva York (1976).
- 23.- Kroger, F.A., Chemistry of Imperfect Crystals., North -- Holland Publishing Co., Amsterdam and Interscience Publishers, New. York (1964).
- 24.- Kroger, F. A., Electronic conductivity of calcia stabilized zirconia., J. Amer. Ceram. Soc., 49 4 215-18 (1966).
- 25.- Kroger, F. A. and Vink, H. J. "Relations Between the Concentrations of Imperfections in Solids", J. Phys. Chem., Solids., 5 (3) 208-23 (1958).

- 26.- Lang, S. M., Franklin, E. W. and Tylutki, N. J., Some - studies on monoclinic zirconium dioxide from room temperature to 1095.C. Air Force, off. Aerospace Res, Rep. - ARL 65-140, 1-22 (1965).
- 27.- Laud, K. R. and Hummel, F. A., Subsolidus relations in - the system $ZrO_2-ThO_2-P_2O_5$., J. Amer. Ceram. Soc., 54 8 - 407-409 (1971).
- 28.- Mumpton, F. A. and Roy, R., Low temperature equilibrio - among ZrO_2 , ThO_2 and VO_2 ., J. Amer. Ceram. Soc., 43, - 234-240 (1960).
- 29.- Norton F. H.
Elements of Ceramics
2a. Edición Addison Wesley
1974.
- 30.- Rosen, E., and Muan, A., Stability of zircon in the tem- perature range 1180° to 1366° C. J. Amer. Ceram. Soc. - 48, 603-604 (1965).
- 31.- Ruff, O. and Ebert, F., Contributions to the ceramics of highly refractory materials: I, forms of zirconium dioxi - de, Z. anorg. u. allegem. chem. 180 1, 19-41 (1929).
- 32.- Ryschkewitsch, E, One component oxide ceramics on the - basis of physical chemistry, Springer Verlag. pp. 226-58 Berlin, 1948.
- 33.- Singer, F. y Singer, S. S.
Cerámica Industrial
Vol. I, II, III
Ediciones Urmo
España (1971).

- 34.- Shultz, R. L. and Muan, A., phase equilibria in the system $\text{MnO}-\text{FeO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, J. Amer Ceram. Soc. 54 10-504-10 (1971).
- 35.- Smith, D.K. and Cline, C. F., Verification of existence of cubic zirconia at high temperature., J. Amer. Ceram Soc., 45, 249-50 (1962).
- 36.- Toropov, N. A. and Galakhav, F. Y., Liquation in the system $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, No. 2 153-156 (1956).
- 37.- Viechnicki, D. and Stubican, V. S., Mechanism of decomposition of the cubic solid solution in the system ZrO_2-MgO , J. Amer. Ceram. Soc., 48 6 292-97 (1965).
- 38.- Washburn, E. W. and Libman, E.E., Approximate determination of melting point diagram of system zirconia-silica, J. Amer. Ceram. Soc., 3, 634-40 (1920).
- 39.- Weher, B. C., An annotated bibliography of research on the structural and physical properties of zirconia., 84 pp., Nov. 1964.
- 40.- Weber, B. C., Garrett, H. J., Mauer, F. A. and Schwartz, M. A., Observations on the stabilization of zirconia, J. Amer. Ceram. Soc., 39 6 197-207 (1956).
- 41.- Whittemore, D. J. Jr. and Marshall, D. W., Fused stabilized zirconia and refractories, J. Amer. Ceram. Soc., 35 4, 85-89 (1952).
- 42.- Zhirnova, N., Melting diagrams of system $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, Z.-Anorg. Allegem. Chem., 218, 193-200 (1934).



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD

CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

TEL. 548-49-79