

POLVOS NANOMETRICOS DE ZIRCONIA, POR SINTESIS HIDROTERMICA MICRO-ONDA

D. Gutiérrez-Campos^{1*}, Rosa María Rodríguez², Luis Arellano¹, Isabela García², Alexis Mijares¹, Augusto Ruiz¹, Helen Reverón¹

1: Dpto. de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

2: Dpto. de Química, Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela

* E-mail: dgutierr@usb.ve

Recibido: 31-Mar-2009; Revisado: 02-Dic-2009; Aceptado: 25-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de polvos nanométricos a partir de suspensiones coloidales estables de zirconia. Se empleó el novedoso método de síntesis hidrotérmica micro-onda y se estudió su efecto sobre las características estructurales de los polvos obtenidos, así como también su aptitud a la sinterización. Adicionalmente, se evaluaron, tanto el efecto del dopaje con ytria y ceria, sobre los precursores de zirconia, como las variables asociadas al tratamiento hidrotérmico. En los resultados obtenidos con esta metodología se observaron nanopolvos con tamaños del orden de los 100nm y la presencia de fases cristalinas estables, tal como lo refiere la literatura. Se concluye que la técnica de síntesis hidrotérmica micro-onda podría encontrar aplicación para el procesamiento de polvos cerámicos nanométricos de alta pureza.

Palabras Claves: Zirconia, polvos nanométricos, síntesis hidrotérmica micro-onda

Abstract

Stable colloidal suspensions of zirconia were used to synthesize nanometric powders through a micro-wave hydrothermal route. The effect of this novel method upon structural features and capability to sintering was evaluated. In addition, doping of zirconia with itria and ceria was performed and treatment variables were studied. Results showed nanometric powders in the order of 100nm. Also, XRD analysis indicated the presence of crystalline phases as those reported by the literature. It is concluded that this novel technique is promising for future developments and processing of high-purity nanometric ceramic powders.

Keywords: Zirconia, nanometrics powders, micro-wave hydrothermic synthesis

1. INTRODUCCION

La zirconia es uno de los materiales cerámicos más importante a nivel industrial y científico, debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica y resistencia a los álcalis, al calor y a la oxidación. Se presenta en cuatro formas cristalinas: monoclinica, tetragonal, cúbica y ortorrómbica. La zirconia pura es frecuentemente dopada con óxidos de Y, Ca, Mg y Ce y su dopaje depende de su aplicación. En general, los materiales de zirconia dopados con Ca y Mg se emplean para cerámicas estructurales, mientras que las zirconias dopadas con Y y Ce se utilizan como electrolitos sólidos, bombas iónicas, etc., debido a sus propiedades de conducción iónica. Independientemente de la aplicación del material de zirconia, las propiedades finales dependerán tanto

del tipo de óxido utilizado como de la cantidad introducida al sistema. Adicionalmente, se debe considerar el tamaño de partículas de los polvos obtenidos los cuales determinarán las características finales del producto.

En este sentido, las técnicas químicas llamadas “vía húmeda” (precipitación, procesos sol-gel, síntesis hidrotérmicas, entre otras)[1,2,3] permiten la preparación de polvos cerámicos, con características especiales, que incluyen alta pureza, composición química controlada, homogeneidad química a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico. Estos polvos, por ser muy finos y reactivos, mejoran la sinterabilidad del material y permiten generar materiales con mayor densificación. Cabe destacar que la diferencia más importante entre la precipitación, sol-gel y la síntesis hidrotérmica, es

que esta última permite obtener fases cristalinas sin necesidad de altas temperaturas de sinterización. Esto ocurre porque los polvos se forman directamente a partir de la solución precursora (acuosa) mediante complejas reacciones químicas que ocurren bajo ciertas condiciones de presión y temperatura[3]. Esta metodología constituye una ventaja con respecto a las técnicas tradicionales vía húmeda.

Al respecto, el objetivo del presente trabajo permite comparar la síntesis hidrotérmica tradicional con el novedoso método de síntesis hidrotérmica micro-onda, el cual incluye un elemento adicional como es la reducción del tiempo de síntesis. La investigación se llevó a cabo con un precursor de oxiacetato de zirconio (puro o dopado con nitratos de cerio e itrio) para la obtención de polvos finos de zirconia pura y dopada, de alta pureza.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del precursor de zirconia:

La preparación del precursor de zirconia se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado por Vesteghem y col [1]. Se mezclaron 500 ml de n-propóxido de zirconio con 300 ml de ácido acético glacial.

A continuación, el producto de la reacción fue colocado en digestión dentro de una estufa a 50°C por 48 horas. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado con propanol-1. Posteriormente, el oxiacetato de zirconio se secó en una estufa por 24 horas a 100 °C. Finalmente, el producto se disolvió en agua destilada para generar el precursor de zirconia utilizado durante la investigación.

2.2 Establecimiento de la potencia máxima de trabajo en la síntesis hidrotérmica micro-onda:

Se realizaron ensayos preliminares para determinar la potencia máxima del equipo que permitiese trabajar en forma segura. Estas pruebas se llevaron a cabo usando agua como fluido, de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Luego, se verificó la potencia de operación del equipo usando el precursor de zirconia.

Con agua como fluido, se determinó un valor de 450 W como potencia máxima de operación segura para la síntesis propuesta, sin riesgos del sistema

recipiente/reactor. Esta condición se aplicó tanto en los soles de zirconia sin dopaje, como en los soles dopados.

2.3 Estudio de la influencia del tiempo de tratamiento en la formación de los soles de zirconia:

En esta etapa se consideraron dos concentraciones del precursor de zirconia (0,5 M y 1 M). Dado lo novedoso de la técnica, se consideró como criterio la observación visual de cambios de fases, para establecer el tiempo de tratamiento. Es importante destacar que el proceso se inicia desde una solución acuosa del precursor, la cual es sometida a tratamiento micro-ondas transformándose en una fase semisólida gelatinosa. Posteriormente, esta fase gelatinosa es sometida de nuevo a tratamiento micro-onda y se genera una fase líquida del sol de zirconia (sol coloidal). A pesar de que en ambas concentraciones (0,5 M y 1 M) se completó la formación de dicha fase líquida con tiempos totales cercanos a los 135 segundos, se debe resaltar que con la concentración 1M se visualizó más claramente la aparición del sol coloidal. Se establecieron, por tanto, condiciones de ensayo la concentración 1M y tiempo de tratamiento de 135 segundos. Esos parámetros también se usaron en el estudio de los soles de zirconia con dopaje.

2.4 Dopaje del precursor de zirconia con Y2O3 y CeO2:

Se utilizaron nitratos hexahidratados, tanto de cerio como de itrio. Los niveles de dopaje empleados en este trabajo: 3% y 8% molar, se establecieron con base a los excelentes resultados arrojados en trabajos de investigación previos, con respecto a los valores de conductividad aniónica que exhibe la zirconia con dichas composiciones [2,4], y referencias bibliográficas [5,6,7] que así lo aseveran. Se calcularon las cantidades necesarias de los nitratos, a través de los factores gravimétricos, con el objeto de obtener una zirconia dopada con 3% y 8% molar en ceria (CeO₂) e itria (Y₂O₃)[2]. Finalmente se adicionaron al precursor de zirconia para la realización de las diferentes síntesis

Todas las síntesis hidrotérmicas micro-onda se llevaron a cabo en un reactor Parr/4782 con un vaso de teflón de 45 ml Parr/4782.

2.5. Sinterización de los polvos de zirconia obtenidos:

Los soles obtenidos, sin y con dopaje, después del tratamiento micro-ondas se secaron en una estufa a 110°C hasta peso constante. Estos polvos constituyen la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.). Otra porción de estos polvos se sometió a tratamiento térmico a 800 y a 1200 °C durante 1h, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

2.6 Caracterización de los polvos de zirconia por DRX, BET, y MEB:

El proceso de caracterización de los polvos de zirconia, sin y con dopaje, consistió en la realización de ensayos de difracción de rayos-X (DRX), medición del área superficial específica (BET) y estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los ensayos se llevaron a cabo tanto en los polvos sin tratamiento térmico, como en polvos tratados térmicamente. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos-X del polvo, usando la radiación $K\alpha$ del Cu, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ y un difractómetro marca Philips PW 1050/25. La identificación de fases fue realizada por comparación con las fichas PDF-WIN. Es importante acotar que para el ensayo de difracción de rayos-X (DRX), la muestra se dispersó sobre una lámina de cuarzo y se colocó posteriormente sobre el portamuestra. En cuanto a la evaluación del área superficial específica, lo primero que se realizó fue el proceso de degasificación, lo cual se llevó a cabo a 250 °C por un tiempo de aproximadamente 2 horas hasta alcanzar las condiciones de operación requeridas. El área superficial específica, se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a 77 K de un punto BET con una isoterma de cinco puntos, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2000. Para el estudio morfológico se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips XL30. Se tomaron las micrografías para observar la microestructura a aumentos de hasta 7500X.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de los polvos de zirconia, sin y con tratamiento térmico:

3.1.1. Difracción de rayos-X

En todos los difractogramas se observa un pico

posiblemente asociado al sustrato de cuarzo utilizado como soporte de las muestras. El pico se detecta a $2\theta \approx 26.35^\circ$.

3.1.1.1 Polvos de zirconia sin dopaje:

En la Figura 1, se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los polvos obtenidos para la concentración 1M. Se presentan los difractogramas para el material sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200°C. Se determinó la coexistencia de la fase monoclinica (m) y tetragonal (t) en el patrón de difracción del material sin tratamiento térmico (S.T.T.). Por el ancho de los picos, se podría inferir que las fases son primordialmente microcristales de zirconia. A 800 °C se observa la fase cristalina monoclinica, y para la temperatura de 1200 °C, solamente se visualiza un incremento del tamaño de los cristales, manifestándose en un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase monoclinica. La fase que se detecta a 1200 °C es la fase termodinámicamente estable para la zirconia pura a temperatura ambiente y presión atmosférica, es decir, la fase monoclinica.

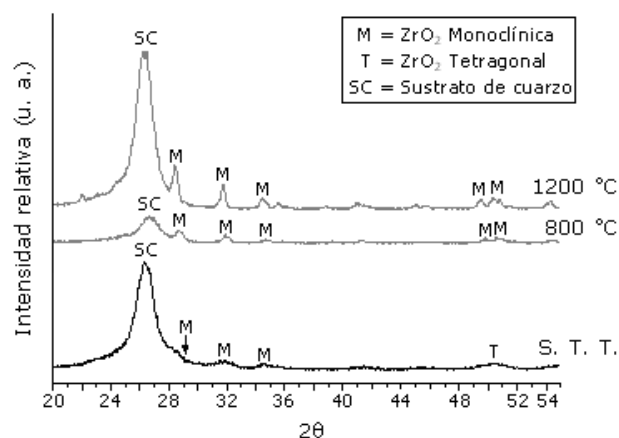


Figura 1. Difractogramas de muestras sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200°C a partir del precursor 1M.

Es importante acotar que la fase tetragonal presenta dos picos característicos, alrededor de $2\theta \approx 30^\circ$ y $2\theta \approx 50^\circ$. Sin embargo, en el difractograma correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.), solo se observa el pico a $2\theta \approx 50^\circ$. La fase tetragonal con microcristales, observada en la muestra sin tratamiento térmico (S.T.T.), ha sido también reportada como una posible fase metaestable (t' -ZrO₂) [8, 9, 10]. La bibliografía

indica que la presencia de partículas con esta fase metaestable (t' -ZrO₂) puede deberse, tanto al medio de precipitación ó de hidrólisis, como al tamaño inicial de las partículas del polvo de zirconia sin tratamiento térmico. Cabe señalar que, la interpretación de la metaestabilidad de la zirconia pura en fase tetragonal observada es aún un tema controvertido[11, 12].

Por otra parte, Djuricić y colaboradores [13] refieren que la zirconia cristaliza a bajas temperaturas en forma tetragonal y luego, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, cristaliza en forma monoclinica. Además, estudios recientes [14] sugieren que la presencia de vacancias de oxígeno podría ser relevante para la retención de la fase tetragonal. Por lo tanto, todos estos hechos parecieran reafirmar la metaestabilidad del sistema en estudio.

3.1.1.2 Polvos de zirconia dopada con Y2O3:

En las Figuras 2 y 3 se muestran los difractogramas de los polvos de zirconia dopada con itria al 3 y al 8 % molar, a diferentes temperaturas. En ambos casos, se observa que en las muestras sin tratamiento térmico están presentes todos los picos característicos de la fase cúbica de zirconia estabilizada con itria. También se pone de manifiesto que estos picos correspondientes a zirconia cúbica consisten básicamente de microcristales de zirconia, dado el ancho de los picos. Por otra parte, Khollam y sus colaboradores [5] en su trabajo de obtención de zirconia dopada con itria mediante THM, obtienen los mismos resultados en un medio básico.

Se ha reportado [14] que la fase cúbica puede ser completamente estabilizada a temperatura ambiente por el dopaje con óxidos tales como Y2O3, CaO y CeO2, tal como se observa en los difractogramas de las muestras dopadas con itria (Figs. 2 y 3).

De igual forma, los difractogramas mostrados, revelan como a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico de 800 a 1200 °C, es mayor el tamaño de los cristales de la fase cúbica.

Sin embargo, en las muestras tratadas a 1200 °C hay un comportamiento diferente con relación al porcentaje de dopante. La muestra dopada con 3% molar de itria presenta una transformación parcial polimórfica de la fase cúbica a la fase tetragonal. Se ha reportado que esta transformación podría deberse

a esfuerzos asociados a la temperatura utilizada [2, 15, 16]. Khollan y col. [5] obtienen resultados similares al detectar que la fase cúbica es estable hasta 800 °C y por encima de esta temperatura, la fase cúbica coexiste con otra fase.

Es importante destacar, también que los patrones de difracción asociados con las fases cúbica y tetragonal no son fácilmente distinguibles[14], por lo que algunos de los picos de la fase tetragonal podrían estar solapados con picos de zirconia en fase cúbica (Ver Fig. 2 a 1200 °C).

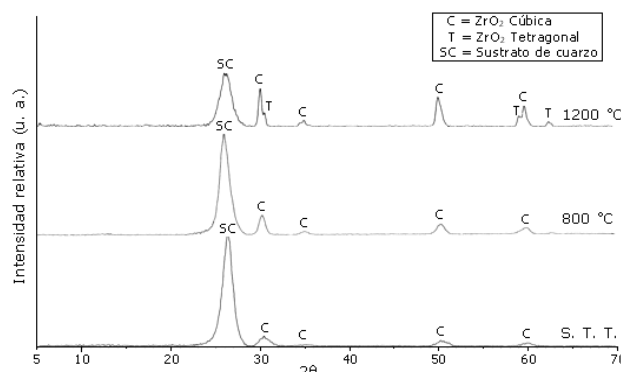


Figura 2. Difractogramas para zirconia dopada con itria, 3 % molar, a diferentes temperaturas.

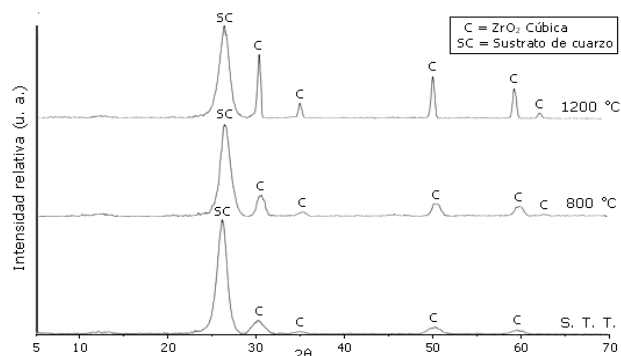


Figura 3. Difractogramas para zirconia dopada con itria, 8 % molar, a diferentes temperaturas.

En la Figura 3 se puede visualizar que la muestra dopada con 8% molar de itria presenta el mismo comportamiento, tanto sin tratamiento térmico como a las dos temperaturas de tratamiento térmico (800 y 1200 °C). Los difractogramas revelan una fase cúbica claramente demarcada por los picos característicos de dicha fase. La presencia de la fase cúbica como única fase presente, corrobora lo reportado en la literatura sobre este sistema (ZrO₂–8 % molar Y2O3). T. Okubo y sus

colaboradores[15], quienes prepararon zirconia dopada a partir de alcóxidos de zirconia y sales de itrio (8 % molar) y observaron que con tratamientos térmicos desde 500 °C, solamente cristaliza la fase cúbica.

3.1.1.3 Polvos de zirconia dopados con CeO₂:

La Figura 4 muestra los difractogramas para las muestras de zirconia dopada con 3 % molar de ceria. En estas muestras se determinó la presencia de la fase tetragonal (t) en los polvos, sin tratamiento térmico (S.T.T.) y en los polvos tratados térmicamente a 800 °C. Las muestras evaluadas a 1200 °C, exhiben la presencia de la fase monoclinica (m). Se debe señalar que la fase tetragonal detectada en los polvos sin tratamiento térmico (S.T.T.) consiste básicamente de microcristales de zirconia, dado el ancho de los picos.

La fase tetragonal observada es de carácter metaestable y sufre una transformación a la fase monoclinica[16], tal como se muestra en el difractograma de las muestras dopadas con 3% molar de ceria a 1200 °C. Este comportamiento a 1200 °C corrobora la temperatura de transformación de la zirconia durante el enfriamiento, donde se pasa de la fase tetragonal metaestable a la fase estable monoclinica, tal como se establece en el diagrama de fase del sistema ZrO₂-CeO₂ [17].

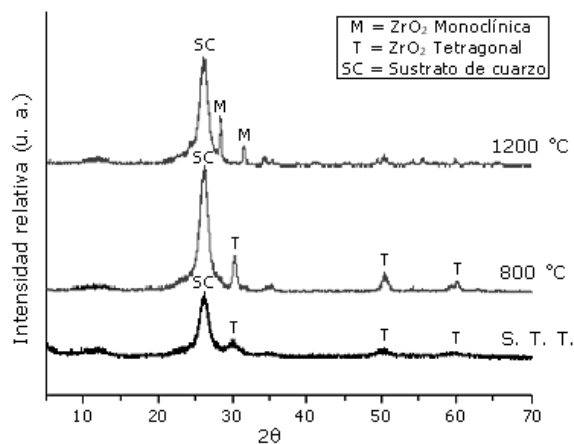


Figura 4. Difractogramas para zirconia dopada con ceria, 3 % molar, a diferentes temperaturas.

La Figura 5 exhibe los difractogramas para la zirconia dopada con 8 % molar de ceria. En todas las muestras, sin tratamiento térmico (S.T.T.) y con tratamientos térmicos a 800 y 1200 °C, se manifiesta la fase cúbica (c).

Cabe señalar que Potdar y Deshpande[18] reportan la presencia de fase cúbica a 180 °C en polvos sintetizados por el método hidrotérmico micro-onda. Sintetizan polvos de zirconia-ceria. Esto corrobora la metaestabilidad del sistema ZrO₂-CeO₂ y la importancia de profundizar los estudios en este novedoso método de síntesis, donde el proceso podría ocurrir por la vía de la disolución seguido de un mecanismo cinético de recrystalización[18].

3.1.2 Area superficial por BET

3.1.2.1 Polvos de zirconia sin dopar:

En la Tabla 1 se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial.

Con respecto a las muestras sin tratamiento térmico, se puede observar la fase tetragonal, esto ratifica el carácter metaestable de esta fase. Este hecho ha sido reportado por Garvie[9] quien determinó que la fase tetragonal puede coexistir con la fase estable de la zirconia (fase monoclinica).

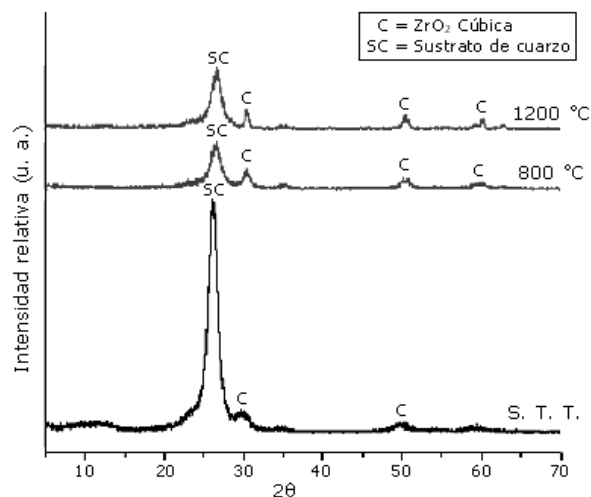


Figura 5. Difractogramas para zirconia dopada con ceria, 8 % molar, a diferentes temperaturas.

Con relación al área superficial, puede decirse que hay tendencia hacia una disminución de la misma, a medida que se incrementa la temperatura hasta los 1000 °C. Lo más probable es que este comportamiento sea producto del proceso de densificación que ocurre durante la etapa de sinterización, donde algunas partículas primeramente establecen cuellos entre ellas, para luego pasar a una etapa de concentración volumétrica[19], generando con ello, una

disminución en el área superficial. El ligero aumento observado a 1200°C, podría ser considerado como irrelevante, en vista de todas las aproximaciones que se hacen basadas en el modelo BET, lo cual podría llevar a ubicar este valor dentro del rango de error del método. La misma tendencia fue reportada anteriormente en un proceso de síntesis por co-precipitación[2].

Tabla 1. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de la zirconia sin dopaje

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 1M	STT	Tetragonal	146
	STT	Monoclínica	5,63
	800	Monoclínica	0,13
	1200	Monoclínica	1,19

Se puede observar que al tener una mayor concentración del dopante, el proceso de disminución del área superficial es menor en todo el intervalo de temperaturas (800, 1000 y 1200 °C). La disminución observada se corresponde casi a un orden de magnitud por cada incremento de temperatura. Este comportamiento posiblemente sea generado por la densificación de los polvos, además de la sinterización entre partículas y la formación de partículas de mayor tamaño.

3.1.2.2 Polvos de zirconia dopados con Y₂O₃:

En la Tablas 2a y 2b se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial, para la zirconia dopada con itria (Y₂O₃) al 3 % y al 8 % molar.

3.1.2.3 Polvos de zirconia dopados con CeO₂:

En las Tablas 3a y 3b se muestran los resultados del tratamiento térmico y el área superficial., para la zirconia dopada con ceria (CeO₂) al 3 % y al 8 % molar

El comportamiento de las muestras de zirconia dopadas con ceria, al 3 y 8 % molar, sigue la misma tendencia de la zirconia sin dopaje y de las muestras dopadas con itria, reducción del área superficial

con el aumento de la temperatura[20,21]. Por otra parte, este es el comportamiento esperado en materiales cerámicos, posiblemente, producto de la densificación generada durante la sinterización de las muestras.

Tabla 2a. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con itria al 3% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 3% molar	STT	Cúbica	199
	800	Cúbica	30,1
	1200	Cúbica	1,6
	1200	Tetragonal	0,62

Tabla 2b. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con itria al 8% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g/)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 8% molar	STT	Cúbica	192
	800	Cúbica	41,1
	1200	Cúbica	4,5
			1,6

Tabla 3a. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con ceria al 3% molar

Muestra	Tratam		Area Sup.(m ² /g/)
	Térmico (°C)	Estructura	
ZrO ₂ 3% molar	STT	Tetragonal	167
	800	Tetragonal	0,16
	1200	Monoclínica	0,89
			3,16

Tabla 3b. Efecto del tratamiento térmico en el área superficial de zirconia dopada con ceria al 8% molar

Muestra	Tratam Térmico (°C)	Estructura	Tratam Térmico (°C)	Area Sup.(m ² /g/)
	STT	Cúbica	STT	138
ZrO ₂ 8% molar	800	Cúbica	800	1,6
	1200	Cúbica	1000	1,7
			1200	1,5

3.1.3. Caracterización por M. E. B.

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo solamente en los polvos sintetizados y sometidos a tratamiento térmico a 1200 °C.

3.1.3.1 Polvos de zirconia sin dopar:

En la Figura 6 se observan las partículas de zirconia precipitadas a partir de la solución con concentración 1 M. Las partículas presentaron una textura de granos suavizados. Estas partículas están conformadas por aglomerados, (partículas primarias).

Es importante destacar que se han reportado partículas primarias de tamaño nanométrico con formas esféricas para síntesis de polvos de zirconia vía sol-gel a partir de un alcóxido[22, 23], cuyas características, en cuanto a forma, coinciden con lo observado en el presente estudio.

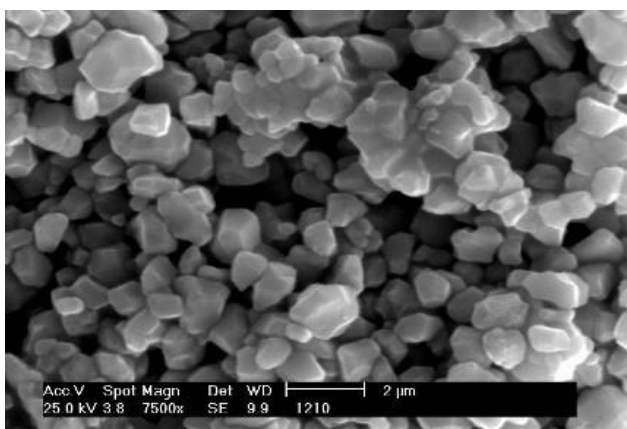


Figura 6. Micrografía de polvo de ZrO₂ pura (1 M) (1200 °C y un aumento de 7.500X).

3.1.3.2 Polvos de zirconia dopados con Y₂O₃:

En las Fig. 7 y 8 se muestran las micrográficas de los polvos de ZrO₂ dopadas 3% y 8% molar de Y₂O₃. En ambos casos, puede observarse prácticamente la misma característica de aglomeramiento. El tamaño aproximado de las partículas pudiese estar cercano a los 100 nm. Debido a la calidad de las fotos, es difícil apreciar de una manera más certera los detalles.

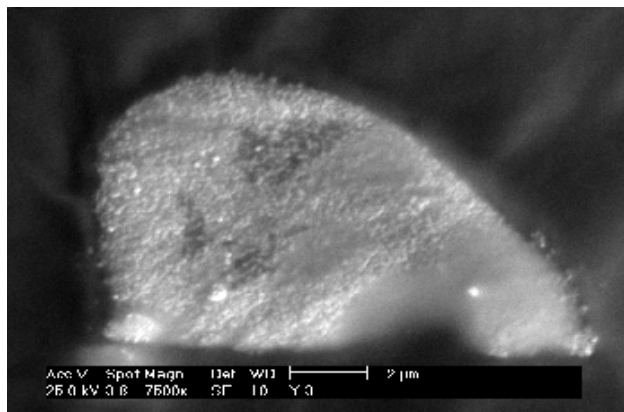


Figura 7. Micrografía de polvo de ZrO₂ dopada con 3 % molar de Y₂O₃ (1200 °C), aumento de 7.500X.

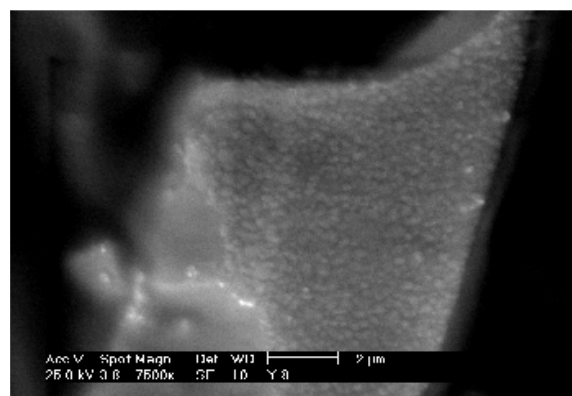


Figura 8. Micrografía de polvo de ZrO₂ dopada con 8 % molar de Y₂O₃ (1200 °C), aumento de 7.500X.

3.1.3.3 Polvos de zirconia dopados con CeO₂:

En las micrográficas, Fig. 9 y Fig. 10, de los polvos de ZrO₂-3 % y 8 % molar CeO₂ tratados térmicamente a 1200 °C, se observan partículas primarias con un tamaño aproximado de 200 nm. Las partículas primarias observadas en las micrográficas deben su tamaño nanométrico al proceso de preparación de los polvos.

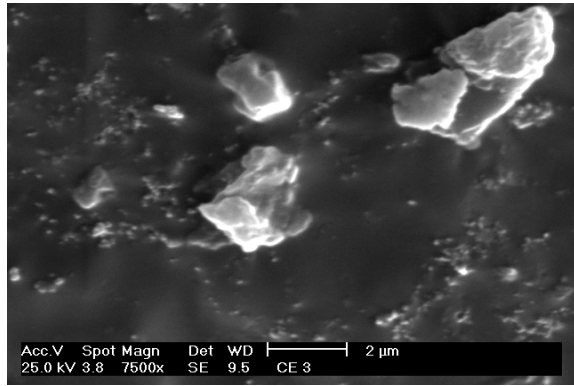


Figura 9. Micrografía de polvo de ZrO₂-3 % molar CeO₂ a 1200 °C.

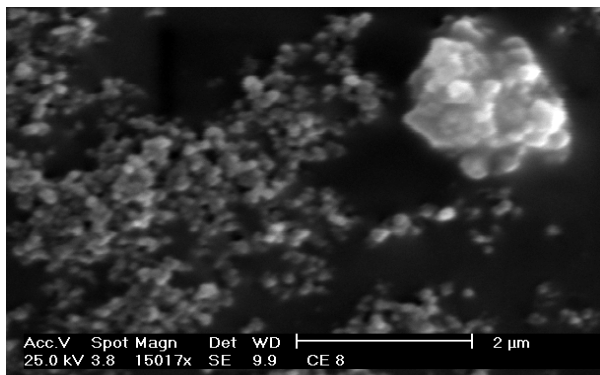


Figura 10. Micrografía de polvo de ZrO₂-8 % molar CeO₂ a 1200 °C.

4. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de nanopulvos de óxidos de zirconia, vía tratamiento hidrotérmico micro-onda.
- En el material de zirconia sin dopar (ZrO₂ – 1M), la fase que se detecta, tanto en la muestra sin tratamiento térmico como a 800 y 1200 °C, es la fase termodinámicamente estable para la zirconia pura a temperatura ambiente y presión atmosférica, es decir, la fase monoclinica.
- Los polvos de zirconia obtenidos poseen una fase completamente cúbica cuando se dopan con 8 % molar de itria. Los polvos dopados con 3 % molar de itria tienen fase cúbica hasta 800 °C, y a 1200 °C, coexisten la fase cúbica y la tetragonal.
- En las muestras de zirconia dopadas con 3 % molar de ceria, se generó una fase tetragonal metaestable hasta los 800 °C. Luego, a 1200 °C, se obtuvo la fase monoclinica estable producto del carácter metaestable de la fase tetragonal. Mientras que en los polvos de zirconia dopados

al 8 % molar de ceria solo se detectó la fase cúbica, con lo cual se podría inferir que un incremento en la cantidad de dopante parece haber estabilizado la fase cúbica.

- En cuanto al área superficial, se determinó un rango que abarca desde 192 m²/g hasta 0.13 m²/g en polvos tratados térmicamente a 1000 °C. Por otra parte, este comportamiento con respecto al tratamiento térmico es similar en todas las muestras, sin y con dopaje.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Vesteghem H., Lecomte A., Dager A., J. of Non Cryst. Sol., 147-148, 1992, pp. 503-507.
- [2]. Marí E., Tesis de grado U.S.B., 2002, pp. 40-50.
- [3]. Baes-Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, 1976, pp. 152-159.
- [4]. Kisi E. H., Howard C. J., en: E. Kisi (Ed.), Zirconia Engineering Ceramics, TTP, 1998, pp.1-36, 241-250, 251-300.
- [5]. Khollam Y. B., Deshpande A. S., Patil A. J., Potdar H. S., Deshpande S. B. y Date S. K., Materials Chemistry and Physics 71, N° 3, 2001, pp 235-241.
- [6]. Sato T., Dosaka K., Yoshioka T., Okuwaki A., Tori K., Onodera Y., Journal of the American Ceramic Society, 75, 1992, pp. 552-556.
- [7]. Cotton-Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, pp. 1062-1072.
- [8]. Karapetrova E., Platzer R., Gardner J., Journal of American Ceramic Society, Vol. 1, 2000, pp. 65-70.
- [9]. Garvie R.C. and Goss M.F. , Journal of Physics Chemistry , Vol. 69, 1965, pp 1238.
- [10]. Hu Michael Z-C., Journal of American Ceramic Society, Vol. 82, 1999, pp. 2313-2320.
- [11]. Quiñones J., Trabajo de grado de Maestría, USB-Caracas, Venezuela, 2001, pp. 14-15, 45.
- [12]. Jacon T., Trabajo de grado de Doctorado, ENSCI-Limoges-Francia, 1.990.
- [13]. Djuricié B. y Pickering S., Ceramic Institute, Vol. 21, 1995, pp. 195-206.

- [14]. D Lamas D. G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Fernández A., Bellino M.G., Cabezas M.D., Walsøe de Reca N.E. and Craievich A.F., *Scripta Materialia* 55 (2006), pp. 553–556
- [15]. Okubo T., Nagamoto H., *J. Mat. Science*, 1995, 30, pp.749-757.
- [16]. Reverón, H., Tesis de Doctorado, Universidad de Limoges, Francia, 2000.
- [17]. Ryshkewitck, E., *Physical Chemistry and Technology*, Academic Press, 1960, pp. 429-436.
- [18]. Potdar H. S., Deshpane S. B., Deshpane A. S., Gokhale S.P., *Materials Chemistry and Physics*, 74, 2002, pp. 306-312.
- [19]. Reed J., *Principles of Ceramics Processing*, Wiley-Interscience, (1995), pp. 519-522, 596.
- [20]. García I., Tesis de pregrado, Universidad Metropolitana, Venezuela, 2003.
- [21]. Arellano L., Tesis de pregrado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2004.
- [22]. Hu Michael Z-C., Singhal A., Harris M., Coth L.M., Beaucage G., Keefer K.D., *Journal of Colloidal and Interface Science*, 198, 1998, pp. 87-99.
- [23]. Mimani T. and Patil K.C., *Mater.Phys.Mech.* 4, 2001, pp. 134-137.
- [24]. Báez V. González W. González G. Aponte F y Rodríguez V. *Visión Tecnológica.*, (2000), Volumen 7, numero 2, pp. 91-110.