

Las condiciones de equilibrio son determinados a través del estudio de diagramas de fases sólido-sólido y sólido-líquido. El seguimiento de las reacciones se hace principalmente con el apoyo de la difracción de rayos x en polvos (DRX), el microscopio óptico y el analizador térmico gravimétrico (DTA-TGA). Posteriormente se hace una caracterización mas a detalle tal como: análisis de microscopía de barrido y electrónica, conductividad iónica y eléctrica, estudio de propiedades catalíticas y fotocatalíticas, etc.



Categorías en la preparación de sólidos

1. Preparación de una serie de compuestos para investigar una propiedad específica.
2. Preparación de miembros desconocidos de una familia de sólidos relacionados estructuralmente para extrapolar la relación estructura/propiedad.
3. Síntesis de una nueva clase de compuestos.
4. Preparación de sólidos conocidos con especificaciones concretas.



Medio de que dispone el químico para solucionar los problemas fundamentales del estudio de los materiales sólidos

1. Estudio de la periodicidad de las propiedades químicas de los elementos y sus compuestos.
2. Teoría del enlace químico.
3. Termodinámica química y el estudio de los equilibrios heterogéneos.
4. Cinética química.
5. Cristalografía.
6. Diagramas de fase.
7. Defectos en sólidos.
8. Química de la superficie.

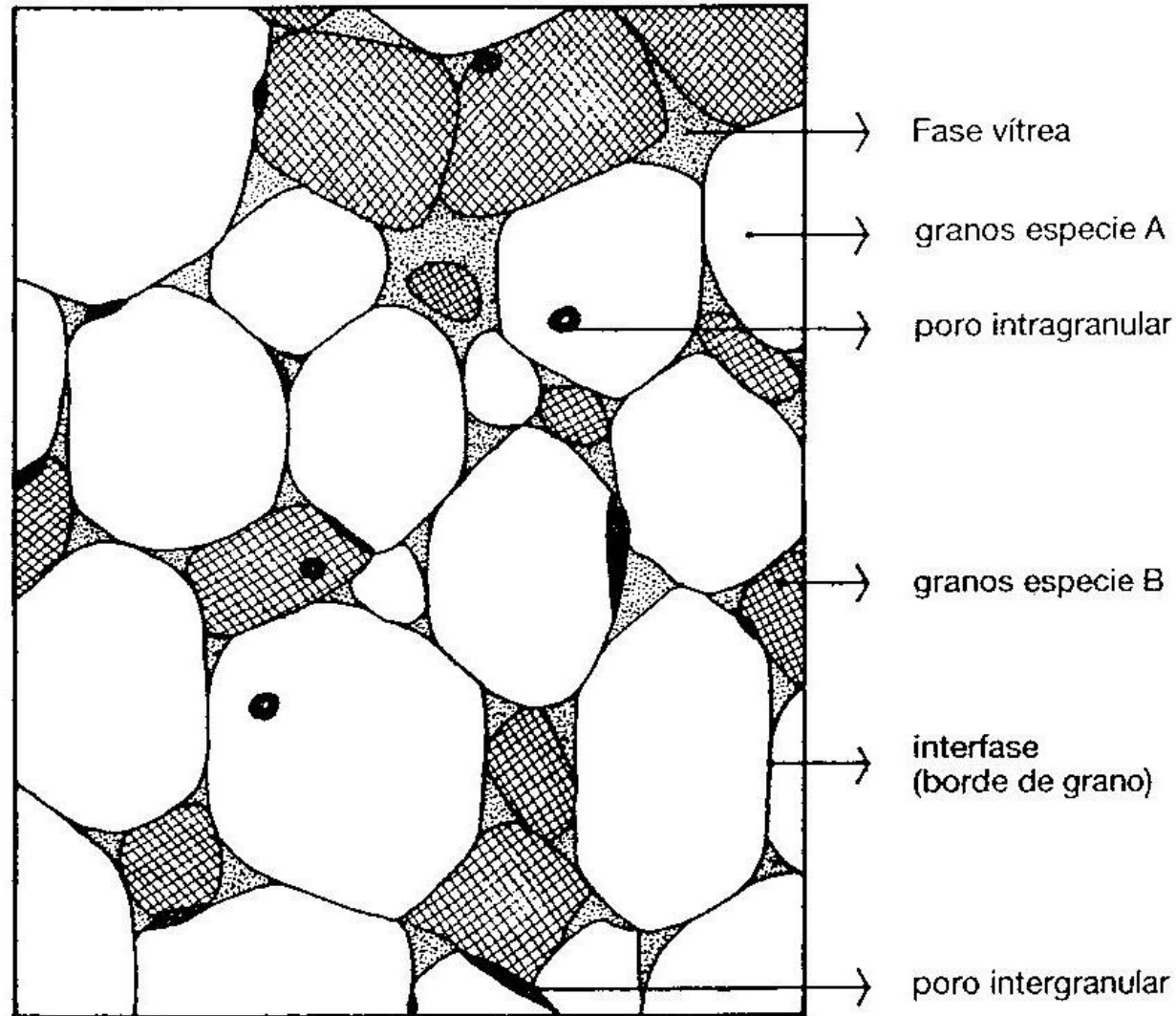
Las propiedades de un material cerámico están determinadas por la composición y propiedades de las fases presentes, el tamaño de los granos, las interfases, las fases vítreas y la porosidad.

Obtenemos la microestructura deseada regulando los procesos de los materiales. Estos procesos pueden ser del tipo fusión, refinación, aleación, formado, tratamiento térmico y fabricación final del componente.

Frase clave: regular los procesos.

Las reacciones que ocurren en los procesos y manufactura de productos cerámicos son más claramente entendidas si las relaciones de fases bajo condiciones de equilibrio son conocidas.

Esquema de la microestructura de un material cerámico policristalino.



Fase A: conjunto de todos los granos de la especie A.

Fase B: conjunto de todos los granos de la especie B.

Fase vítrea: conjunto de todas las fases no cristalinas (no corresponde a ninguna especie cristalográfica y su composición no es homogénea).

Porosidad: conjunto de todas las inclusiones gaseosas (poros).

Las propiedades físicas y químicas de los productos cerámicos están relacionados con el número, composición y distribución de las fases presentes.

Fase:

Conjunto de todas las porciones homogéneas del material que presentan igual composición química e idénticas propiedades. Estas porciones denominadas cristales (o granos), que pueden tener distintas dimensiones y formas, están separadas entre sí por interfases (“bordes de grano”), que las separan también de las fases no cristalinas (vítreas o amorfas) y de los poros (burbujas de gases)

Los diagramas de fases son gráficos de temperatura contra composición. Expresan en forma resumida los intervalos de temperatura y composición sobre los cuales existen ciertas fases o mezcla de fases bajo las condiciones de equilibrio termodinámico.

Los diagramas de fases de componentes puros son líneas verticales con la temperatura como única variable.

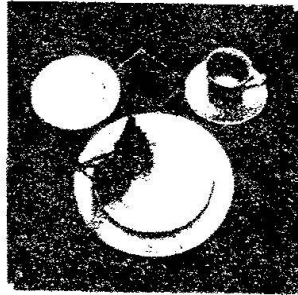


Las principales variables que determinan tanto la cantidad como tipo de fases presentes bajo condiciones de equilibrio son la temperatura, presión y concentración.

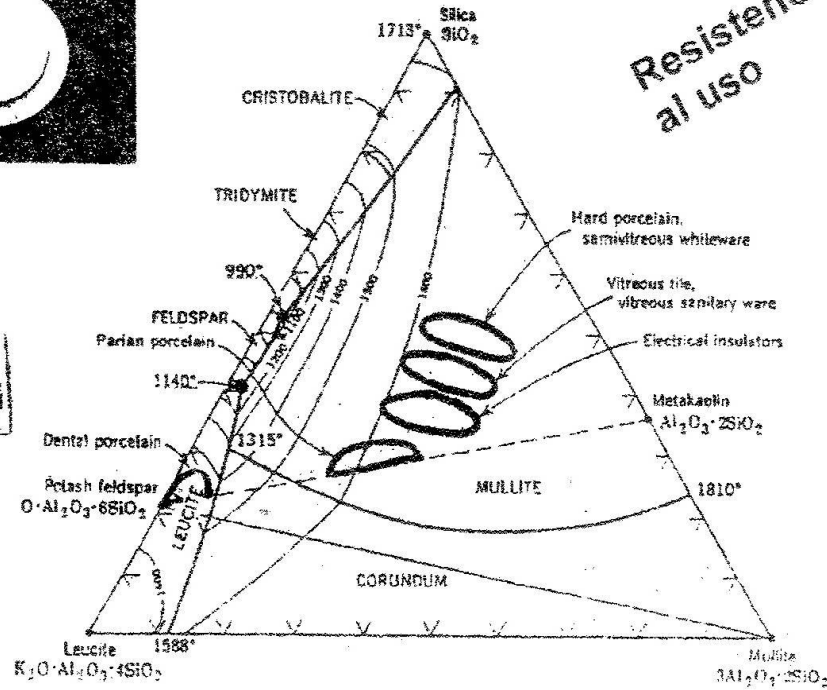
La fase de mayor concentración se llama matriz, mientras la de menor presencia se llama soluto.

Con la matriz y el soluto se determina: Si forman una solución sólida continua; si el soluto es parcialmente soluble; si se puede formar un compuesto; si el soluto es insoluble.

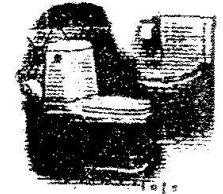
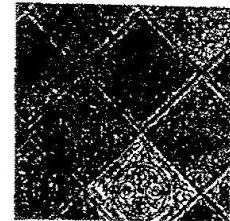
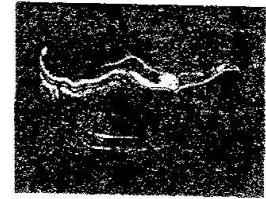
Para los ceramistas, quienes tienen que entender los efectos de estas variables tanto en los procesos como en las propiedades de los productos terminados, las relaciones de equilibrio de fases (usualmente presentadas en la forma de diagrama de fases) provee la información necesaria básica



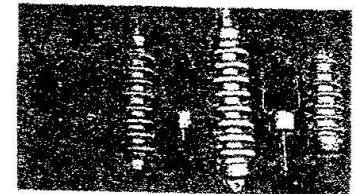
Translucidez



Resistencia al uso



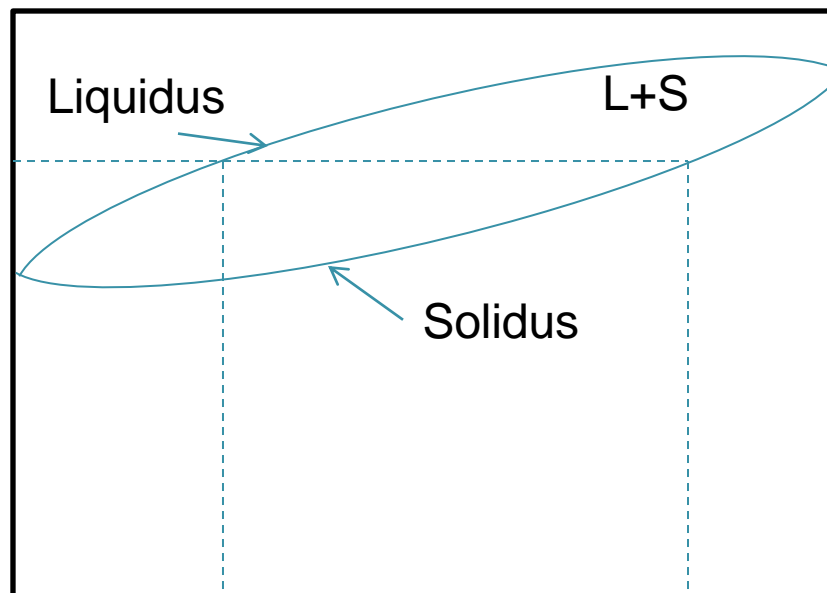
Trabajabilidad



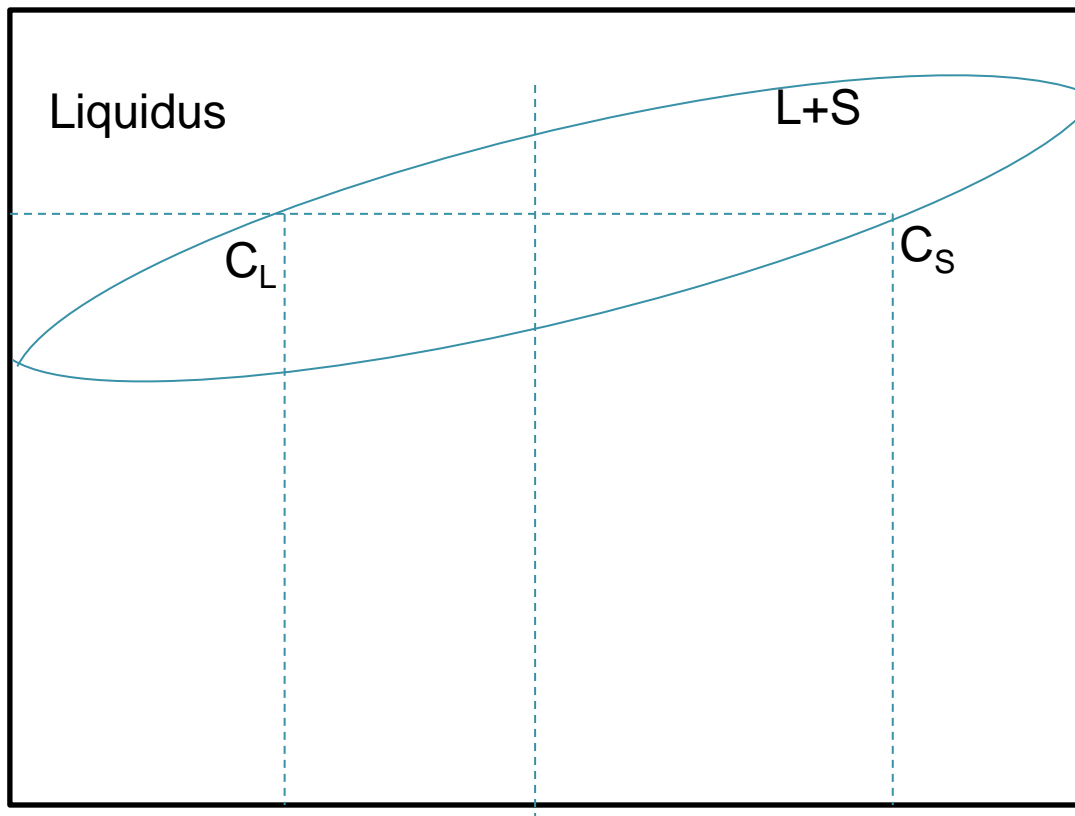
El sistema binario más simple es aquel en que se forman soluciones sólidas en todas las composiciones.

Reglas de Hume-Rothery

1. Los radios atómicos de los dos elementos deben diferir en menos del 15%.
2. Deben tener similar naturaleza química.
3. Es más probable que un metal de valencia menor disuelva a uno de valencia mayor.
4. Tengan misma estructura cristalina.



En la región que separa al sólido y al líquido, coexisten ambas fases en equilibrio termodinámico, por una conversión de líquido a sólido o de sólido a líquido. Por tanto, la composición de B en cada una de las fases cambia con la temperatura.



Regla de las fases de Gibbs

En un sistema en equilibrio, el número de variables independientes o grados de libertad, F , que se necesitan para fijar el estado termodinámico está dado por la siguiente regla:

$$F = C - P + 2$$

Donde C es el número de componentes, P es el número de fases y 2 representa a las variables de presión y temperatura. En el caso de diagramas de fases sólidos, la presión no tiene una influencia importante, por lo que:

$$F = C - P + 1$$

Para un componente puro, puede haber una o dos fases. En un caso, la temperatura define al sistema. En el segundo, existe un estado invariante.

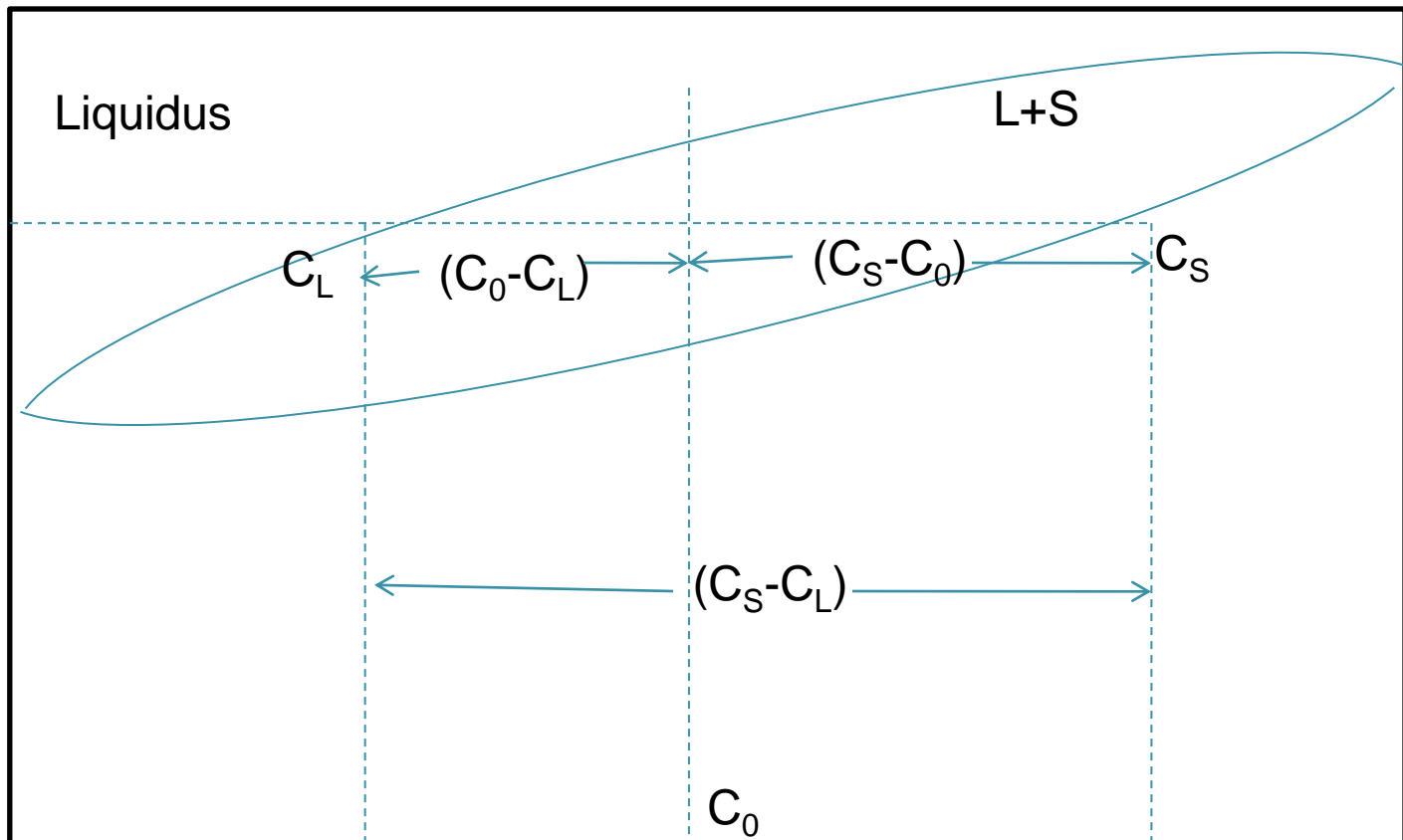
Para sistemas binarios, $C=2$, por lo que $F=3-P$.
En las zonas en que existe una sola fase, $F=2$, por lo que deben definirse la temperatura y la composición para definir el estado termodinámico del sistema.

En las zonas de 2 fases, $F=1$. Esto significa que sólo es necesario definir una variable para establecer el estado termodinámico del sistema.

Cuando $P=3$, se tiene un punto fijo en que ocurre una reacción invariante de 3 fases.

Regla de la Palanca

Se realiza un balance de materia para conocer la composición de las fases sólida y líquida en un campo de 2 fases.



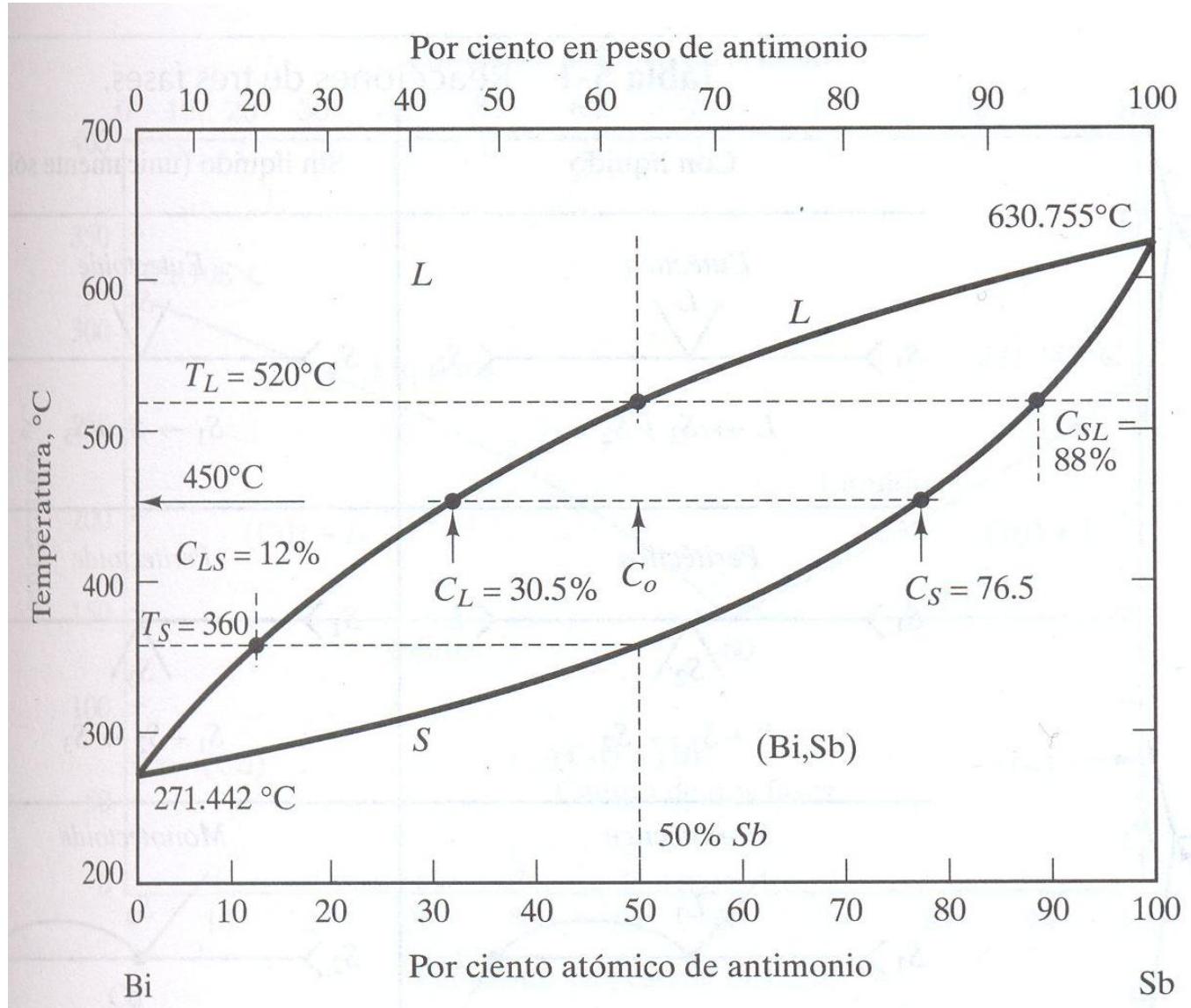
$$x_L = \frac{C_S - C_0}{C_S - C_L}$$
$$x_S = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_L}$$

Para aplicar la regla, se dibuja la línea de enlace a una temperatura T; se marca la composición C_0 y se obtienen los dos segmentos; se obtienen las fracciones por medio de las relaciones dadas.

Ejemplo:

Considere una aleación de Bi con 50% de Sb y determine:

- las temperaturas de solidus y liquidus;
- La composición de la última porción de líquido que solidifica;
- la composición de la última porción de sólido que se funde;
- la composición de las fases sólida y líquida a 450°C;
- las cantidades de fases sólida y líquida a 450°C.

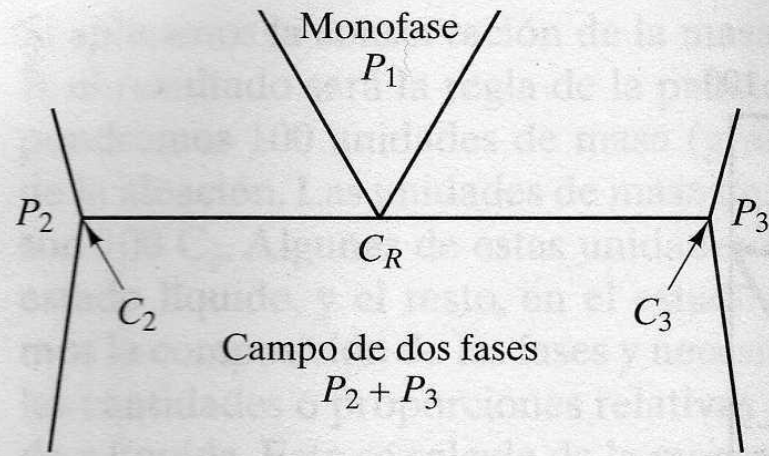


Reacciones de tres fases

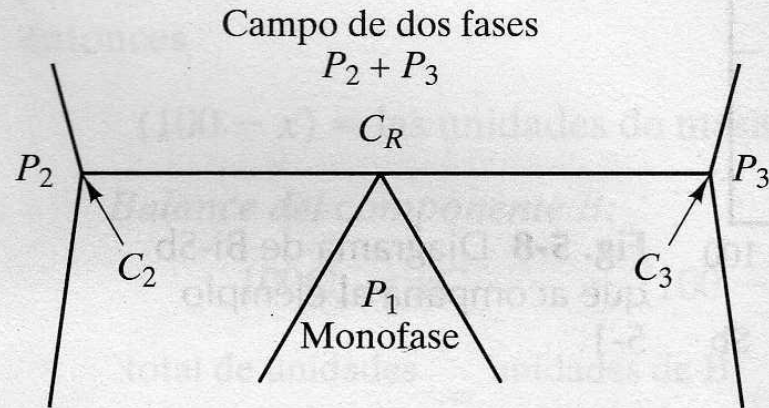
Hay varias posibilidades para que se dé la coexistencia de 3 fases:

- Cuando una fase se transforma en dos fases.
- Cuando dos fases se combinan para transformarse en una sola.

La transformación se conoce como reacción de 3 fases. Ésta se caracteriza como *una línea horizontal* en el diagrama de fases. La reacción se lleva a cabo sobre un punto fijo de ésta línea.



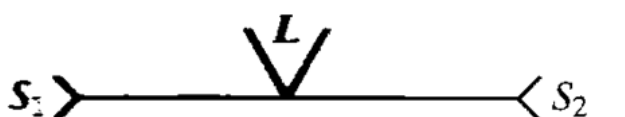
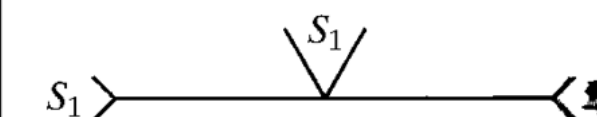
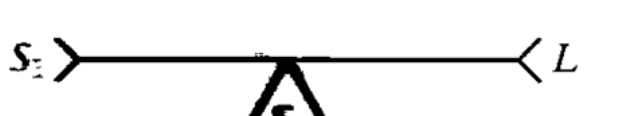
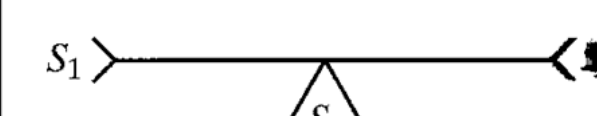

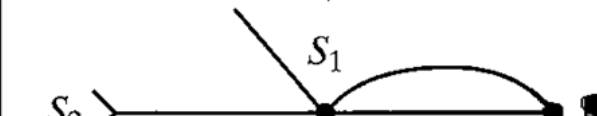
(a) Reacción: $P_1 \rightarrow P_2 + P_3$



(b) Reacción: $P_2 + P_3 \rightarrow P_1$

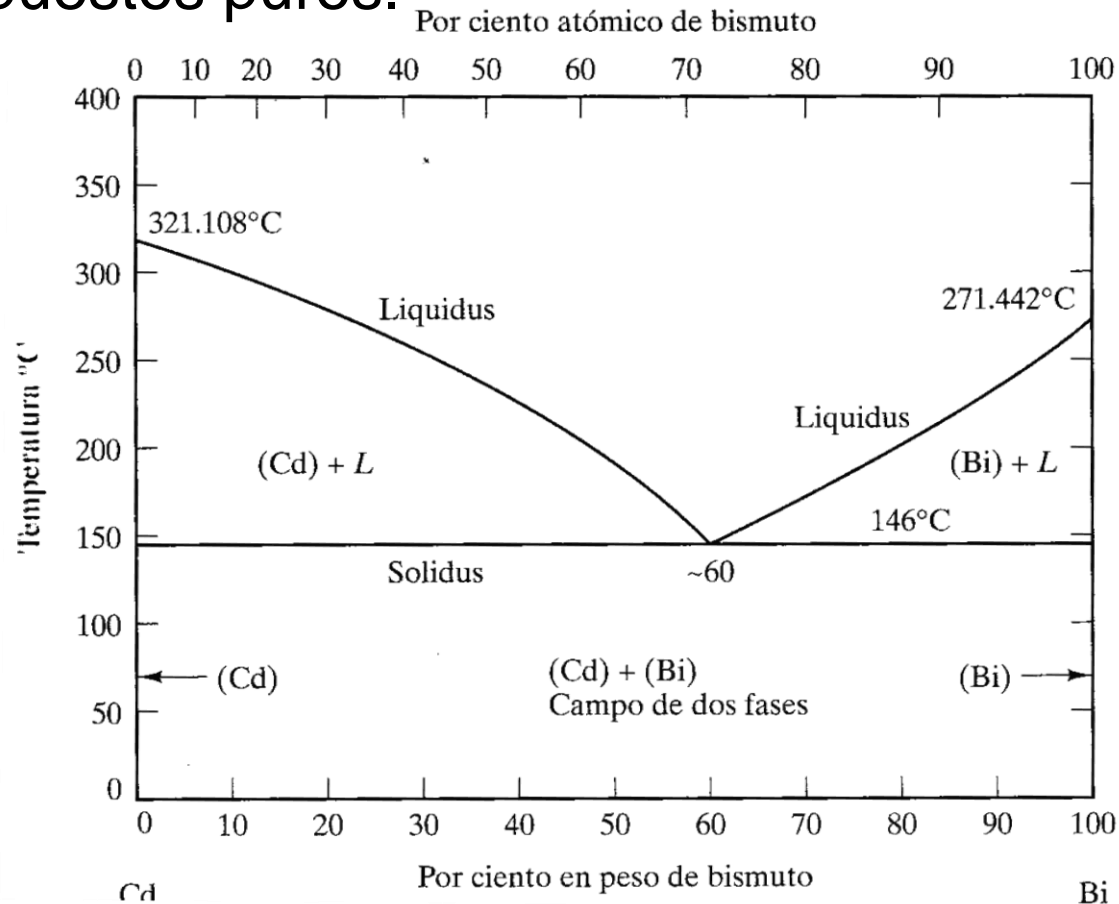
Fig. 5-9 Tipos de reacciones en tres fases.

Tabla 5-1 Reacciones de tres fases.

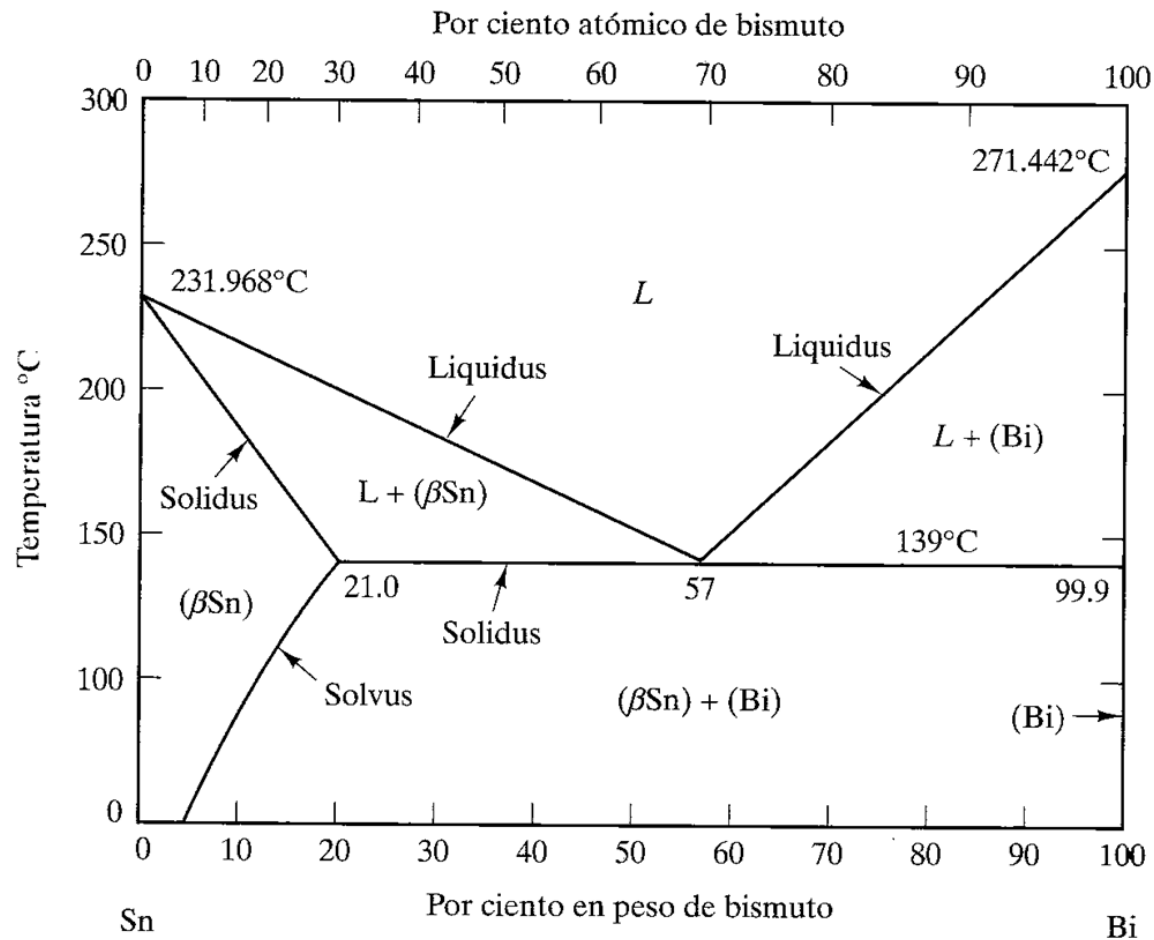
Con líquido	Sin líquido (únicamente sólidos)
<p style="text-align: center;"><i>Eméctico</i></p>  <p style="text-align: center;">$L \rightarrow S_1 + S_2$</p>	<p style="text-align: center;"><i>Eutectoide</i></p>  <p style="text-align: center;">$S_1 \rightarrow S_2 + S_3$</p>
<p style="text-align: center;"><i>Peritéctico</i></p>  <p style="text-align: center;">$L + S_2 \rightarrow S_2$</p>	<p style="text-align: center;"><i>Peritectoide</i></p>  <p style="text-align: center;">$S_1 + S_2 \rightarrow S_3$</p>
<p style="text-align: center;"><i>Monotéctico</i></p>  <p style="text-align: center;">$L_1 \rightarrow S_1 + L_2$</p>	<p style="text-align: center;"><i>Monotectoide</i></p>  <p style="text-align: center;">$S_1 \rightarrow S_2 + S_3$</p>

Insolubilidad

Existe la insolubilidad total de sólidos incompatibles cuando en el diagrama de fases se observa una línea horizontal que llega hasta las líneas verticales de los compuestos puros.



Existe también la solubilidad parcial, que se observa en el diagrama de fases como una línea horizontal que, por un lado, toca la línea vertical de un compuesto puro, mientras el otro extremo llega a una zona de solución sólida.



La solubilidad parcial puede ser de dos componentes cuando en ambos lados se forma una solución sólida.

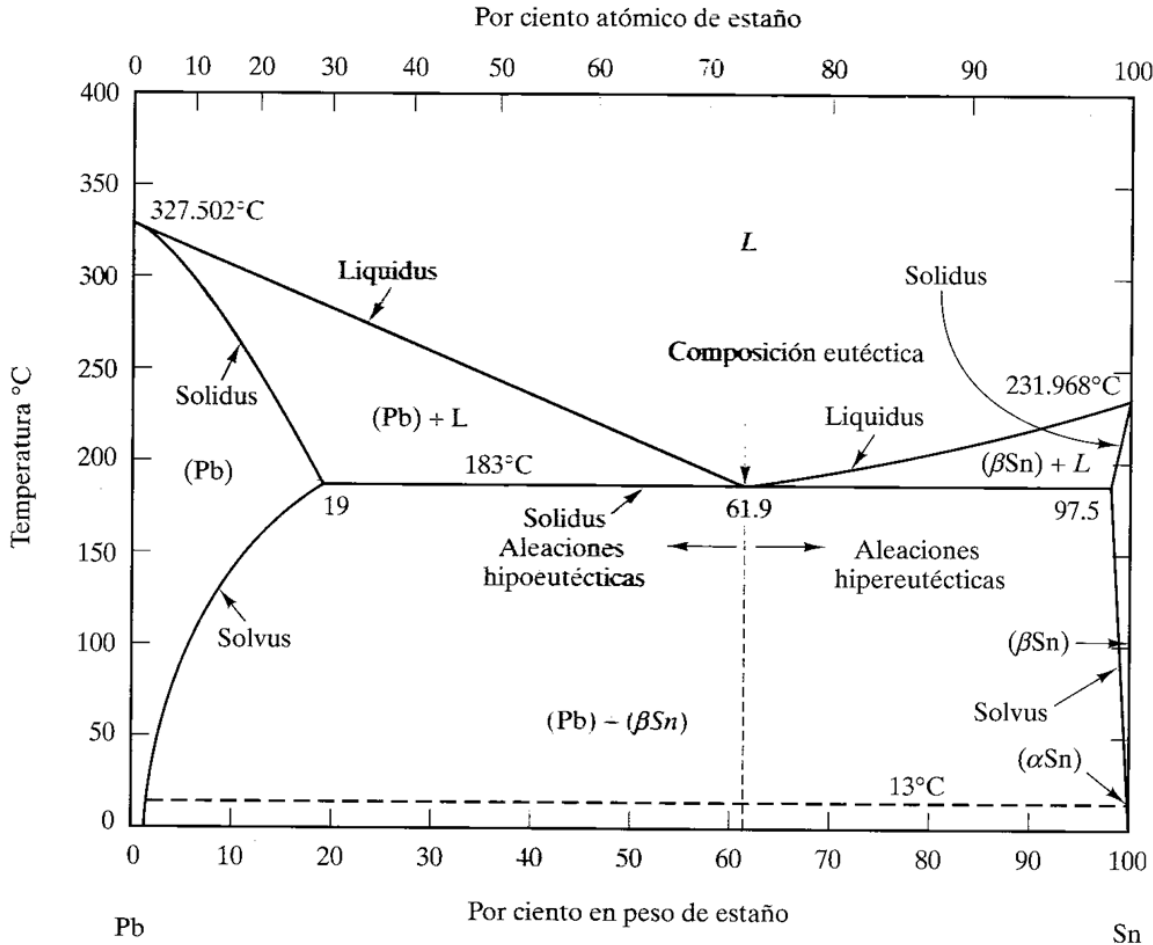


Fig. 5-12 Diagrama binario plomo (Pb)-estaño (Sn), donde se muestra las solubilidades parciales de un elemento en el otro.

La solubilidad máxima se da a la temperatura del eutéctico y disminuye con la temperatura. El límite de solubilidad de un elemento en otro se representa con una curva que se conoce como *solvus*.

La disminución de la solubilidad es el motivo del endurecimiento por precipitación que se observa en las aleaciones.

Los campos de solución sólida que están adyacentes a los compuestos puros se llaman soluciones sólidas primarias.

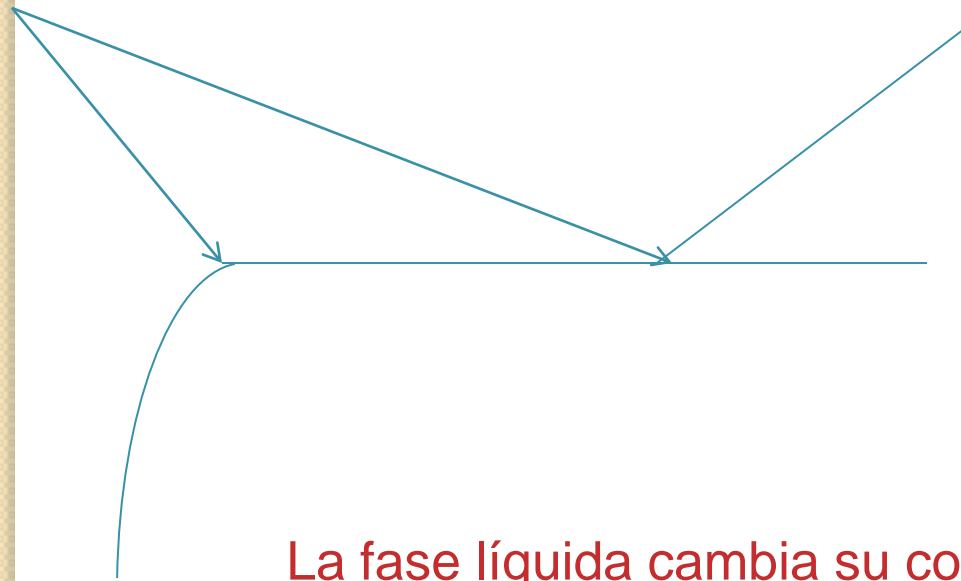
Formación de microestructura en sistemas eutécticos

Cuando un líquido de composición eutéctica se solidifica, se forma un núcleo de una de las fases sólidas, y en sus alrededores nuclean de inmediato cristales de la misma fase. Se producen láminas de ambas fases

La velocidad de enfriamiento proporciona un control sobre el grosor de las capas formadas de cristalitos.

Para composiciones hipoeutécticas o hipereutécticas se forman cantidades variables de láminas, además de la fase primaria que ha solidificado.

Los factores más importantes para la formación de cristales son: velocidad de crecimiento, tamaño y morfología o forma de los cristales.



En la zona hipoeutéctica, el enfriamiento desde la fase líquida ocasiona que se formen cristales de fase sólida, con composición correspondiente a la línea de solidus.

La fase líquida cambia su composición al disminuir la temperatura, demostrada por la flecha de la línea de liquidus.

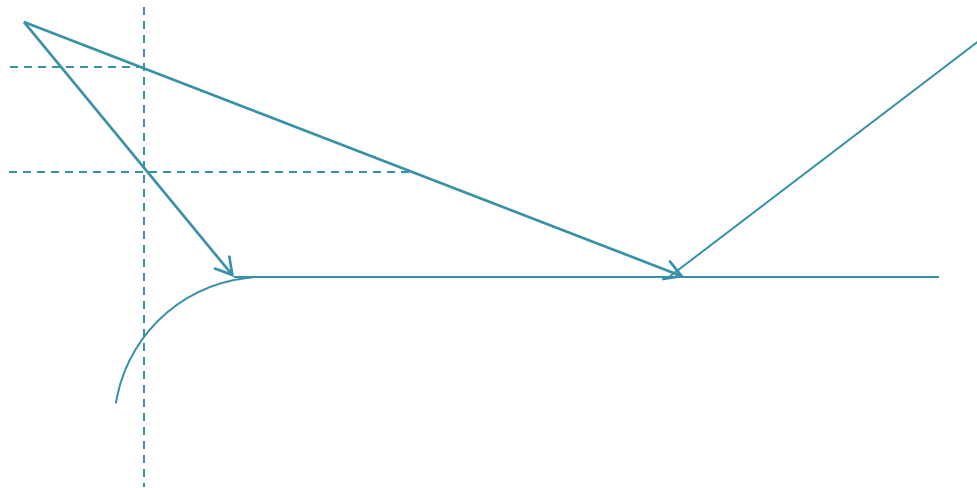
Al llegar a la temperatura eutéctica, hay cierta cantidad de fase sólida, que ha ido aumentando al enfriar, mientras que la fase líquida se solidifica en forma de láminas, como se ha comentado.

Las láminas rodean los núcleos de la fase sólida inicial. Esta fase es conocida como fase *primaria* o *proeutéctica* y es próxima en composición a la fase pura que tiene más cerca.

Por tanto, en estado sólido, las fases o microcomponentes de la estructura son: la fase primaria o proeutéctica y las láminas eutécticas. Estas láminas se componen de capas alternativas de los dos compuestos puros.

Para determinar las proporciones de relativas de cada fase, sigue usándose la regla de la palanca.

Para composiciones en que no se alcanza el eutéctico, no se forman láminas, aunque siempre se siguen las líneas de solidus y liquidus.



Ejemplo.

Para una aleación hipoeutéctica de Pb con 40% de Sn, determine:

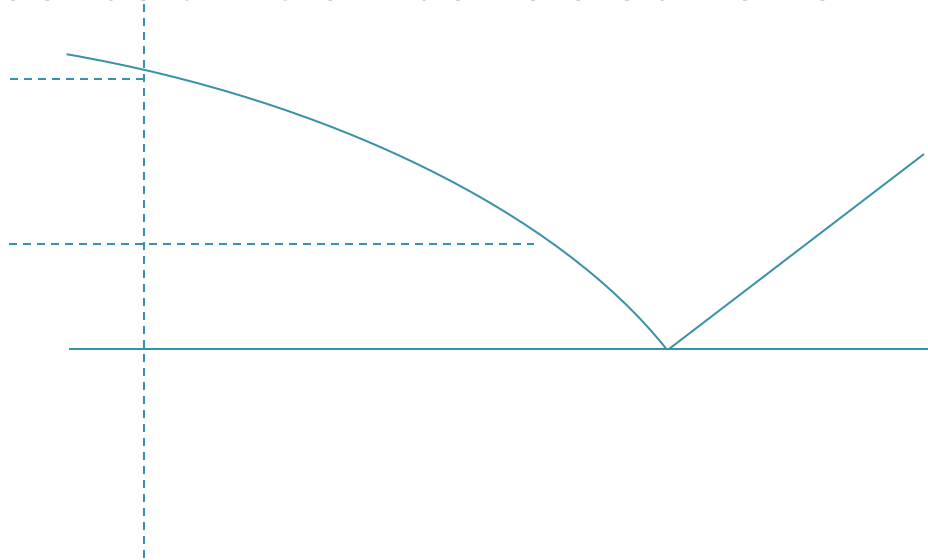
- a) Las fracciones en peso de equilibrio de la fase proeutéctica (Pb) y del líquido a la temperatura de 215°C .
- b) Las fracciones en peso de equilibrio de la fase proeutéctica (Pb) y del líquido a 184°C .
- c) Las fracciones en peso de la fase proeutéctica (Pb) y de las láminas eutécticas a 182°C .
- d) Las fracciones totales en peso de Pb y Sn a 182°C .

Cuando se enfría una composición con una pequeña cantidad de B por debajo del liquidus a una velocidad que permite mantener el equilibrio, se precipitan cristales de A. Esta fase primaria reduce el número de grados de libertad

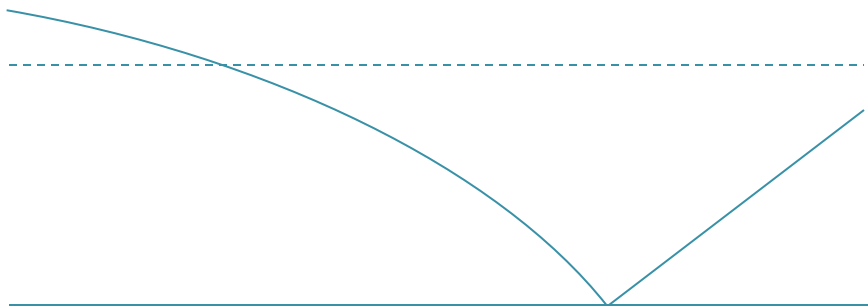
$$F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Significa que habrá una temperatura fija a la cual se da un cambio de estado.

Al aumentar la cantidad de B, la temperatura de fusión alcanza un mínimo, tras lo cual, al aumentar B, la temperatura de fusión total vuelve a aumentar.

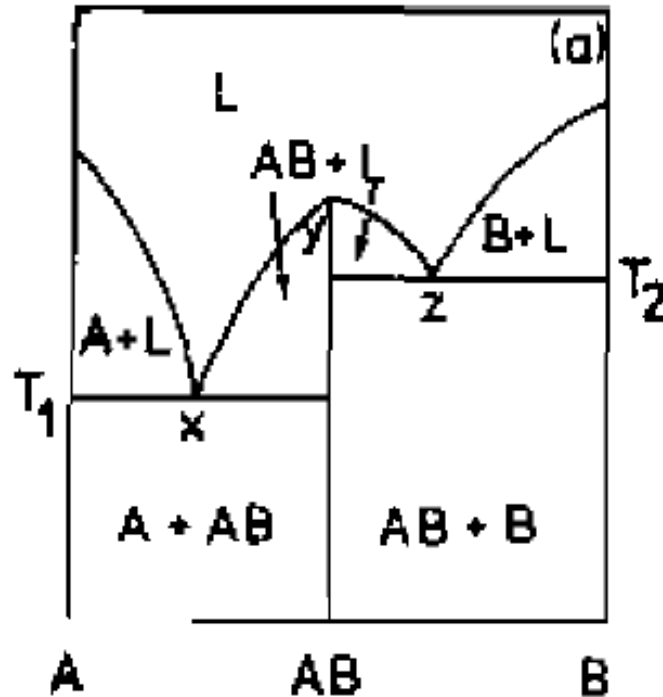


En el diagrama de fases puede tratarse a la fase B como un **fundido** en contacto con la fase A. Al aumentar el contenido de A a temperatura constante, se alcanza un punto sobre el liquidus, en donde los primeros cristales de A cristalizan y se separan del líquido, por lo que el fundido de B está **saturado con A**. Por tanto, las curvas de liquidus son curvas de solubilidad.



Si los dos componentes reaccionan para formar un compuesto, se complican las relaciones de equilibrio.

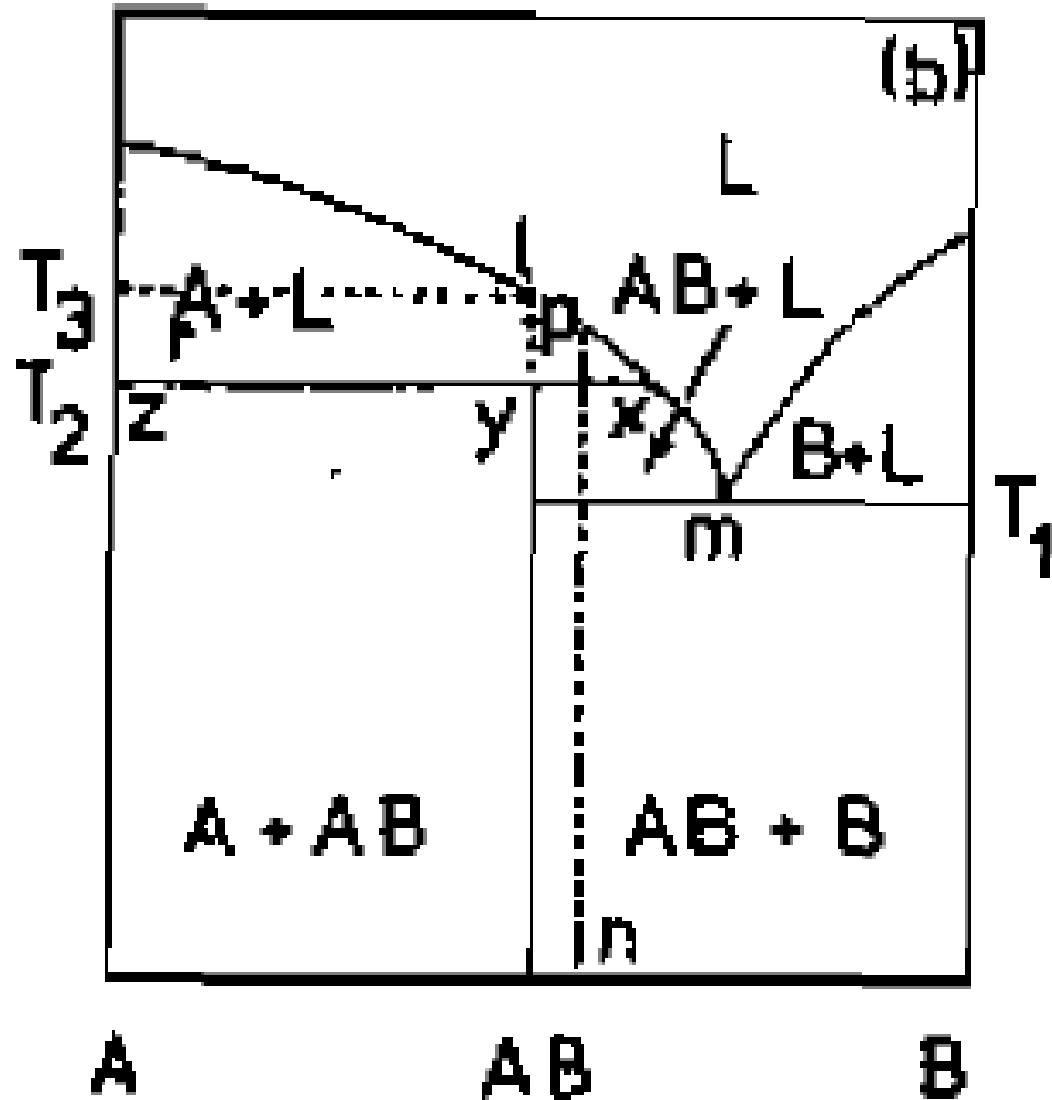
Tipos de Diagramas con sistema de compuestos binarios




a) AB Funde congruentemente

En la fusión congruente, se forma un líquido de la misma composición que el sólido.

En la fusión incongruente, por otra parte, el compuesto presente se disocia a cierta temperatura para producir líquido + **otra fase**. No está más presente a mayores temperaturas. Esta disociación del compuesto se observa en todo el intervalo de composiciones a la temperatura de “fusión”, hasta llegar al punto peritético.




b) Incongruente



Se considera a la temperatura T_2 como el punto de fusión del compuesto AB, aunque no se tiene un líquido completamente. En este caso, la disociación da como resultado la completa desaparición de B del compuesto, así como a que una parte de A produzca un líquido con la composición del peritético.

Este punto es invariante, ya que contiene 3 fases en equilibrio:

Líquido, AB y A

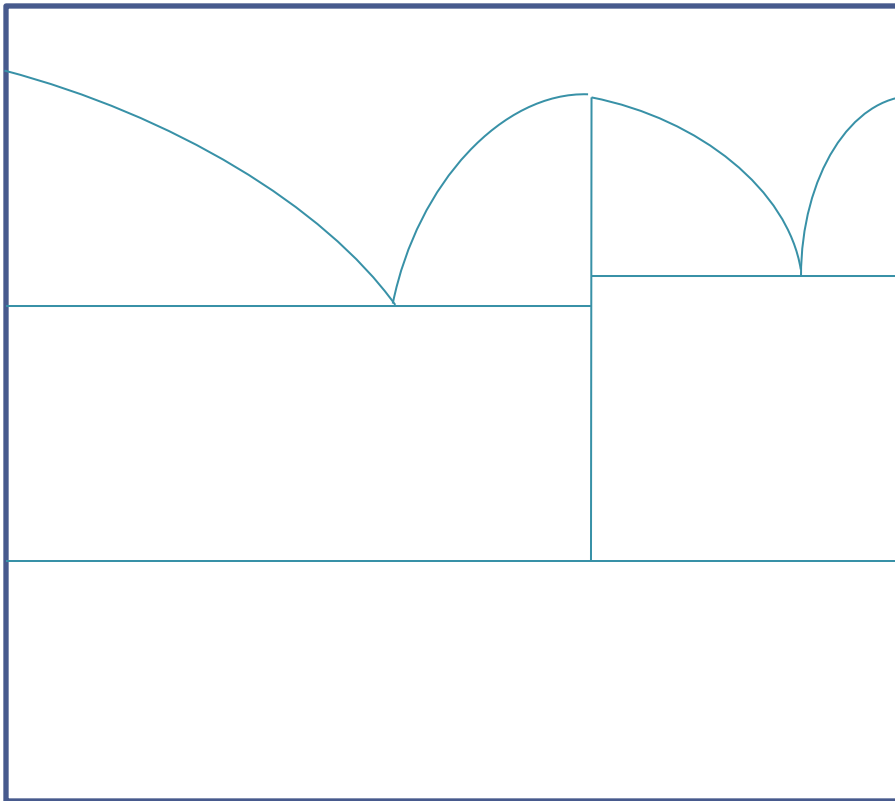


Puede ocurrir en los sistemas peritéticos que la disociación no se presente, sino que ocurra un cambio en la constitución de la fase primaria.

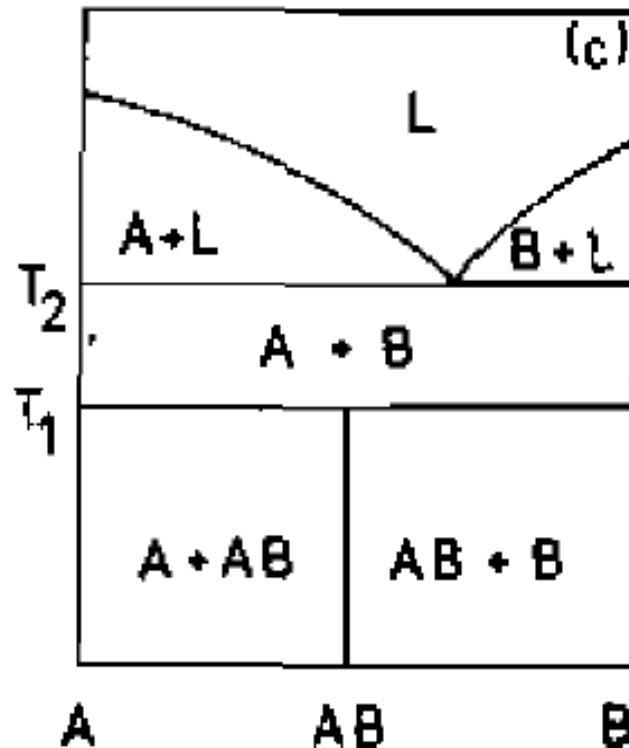
Los compuestos intermedios pueden descomponerse al calentar o enfriar para formar otras fases cristalinas. Se presentan tres tipos posibles de disociación:

Límite de estabilidad inferior.

La reacción invariante es $A + B \rightarrow AB$, con 0 grados de libertad y 3 fases en coexistencia.



Límite de estabilidad superior



c) Limite de estabilidad superior

Puede existir el caso en que un compuesto presente límite superior e inferior de estabilidad.

Polimorfismo

Los sólidos involucrados en el diagrama pueden existir en más de una forma cristalina (polimorfos). Cuando se da una inversión de A a una temperatura T, se traza una línea horizontal en el diagrama desde A hasta alcanzar un extremo opuesto.

Una segunda fase no altera el comportamiento con la temperatura de las inversiones.

Relaciones metaestables

Cuando se usan líneas segmentadas en un diagrama, se indica una relación metaestable o de no equilibrio entre los componentes.

Formación de soluciones sólidas.

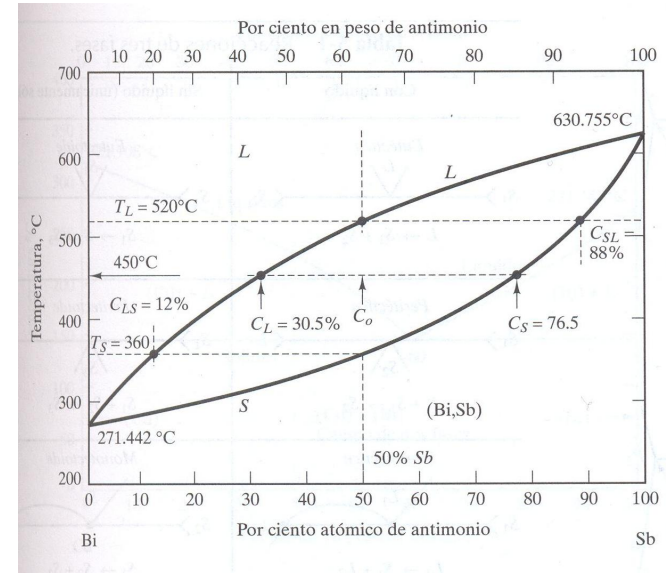
Una solución sólida es una fase cristalina de composición variable. La solubilidad puede ser de dos tipos básicos:

- Solución sólida sustitucional. Los átomos del soluto ocupan posiciones de la red del solvente.
- Solución sólida intersticial. Los átomos del soluto ocupan huecos o intersticios presentes en la estructura del solvente.

Hay tres tipos de diagramas de fases para las soluciones sólidas.

Sin temperatura máxima o mínima

Es el tipo más simple de solución sólida con fusión congruente de los componentes. El área entre el liquidus y solidus contiene una zona donde coexisten el líquido con la solución sólida, ambos de composición variable.



Las condiciones de enfriamiento en la práctica ocasionan la formación de capas sucesivas de soluciones sólidas de diferente composición, lo que se llama comúnmente como “core” o “corazón”, con un efecto de piel de cebolla. Este efecto se soluciona con el templado a temperaturas suficientemente altas.

Solución sólida con máximo o mínimo en liquidus

Un máximo corresponde a una mezcla azeotrópica, separando el diagrama en dos partes. Aparentemente la regla de las fases no se sigue en el máximo. Se aplica en este punto una restricción de identidad, al considerar que existe el contacto entre el líquido con dos soluciones sólidas de igual composición. La regla de las fases entonces se vuelve $F = 3 - P = 0$.

En este tipo de sistemas, estos puntos se conocen como “indiferentes”, dado que dos fases se vuelven idénticas.

Inmiscibilidad de soluciones sólidas (“Exsolución”).

Existen casos en que se producen 2 soluciones sólidas en el diagrama de fases, insolubles entre sí (solubilidad parcial) y que, al incrementar la temperatura, alcanzan la solubilidad total. Se puede considerar como el proceso inverso, en que existe una solubilidad total de los dos componentes puros a cierta temperatura, por debajo de la cual la solución sólida se separa en dos diferentes soluciones sólidas. En el diagrama de fases se observa como un “domo de inmiscibilidad”.

Combinaciones de soluciones parciales y completas.

La aparición de polimorfos hace más difícil el análisis de los diagramas de fases.

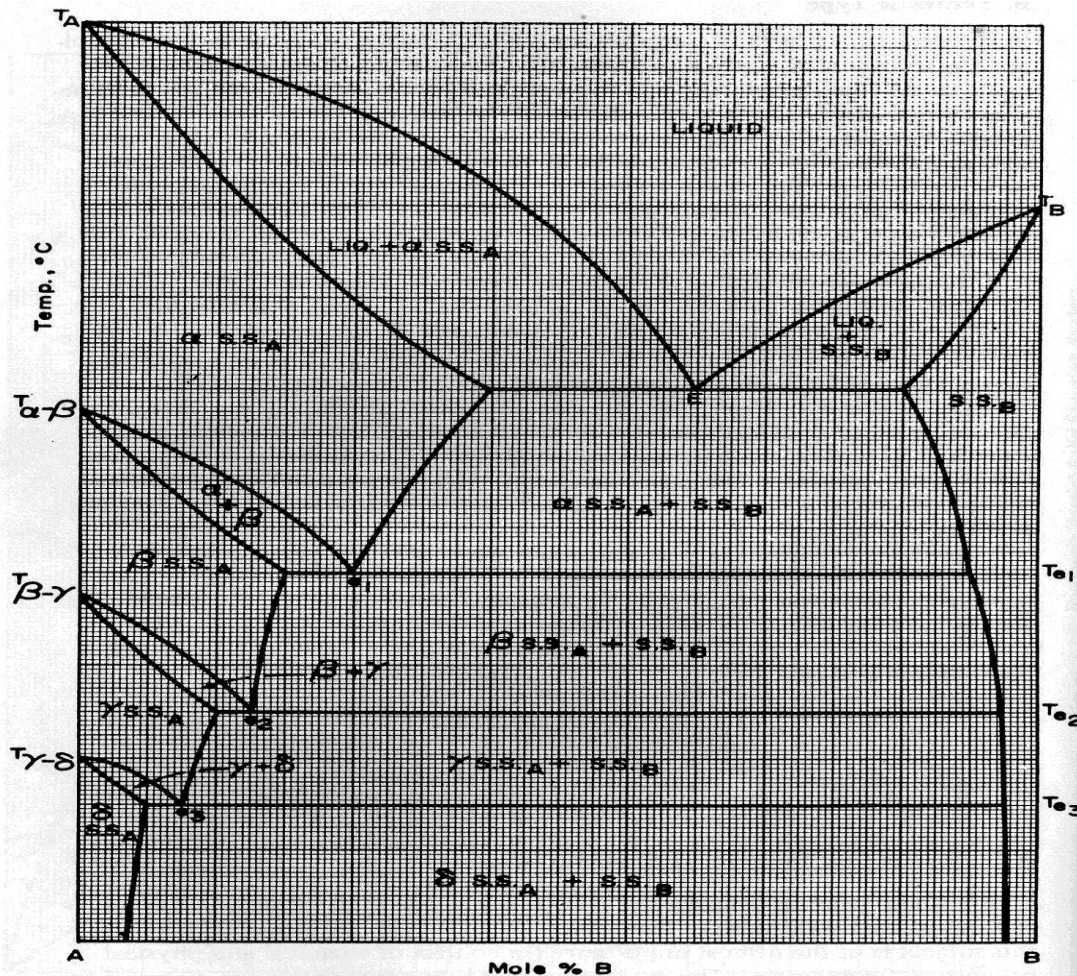


Figure 3.17. Polymorphism in Partial Solid Solution System (temperature decrease)

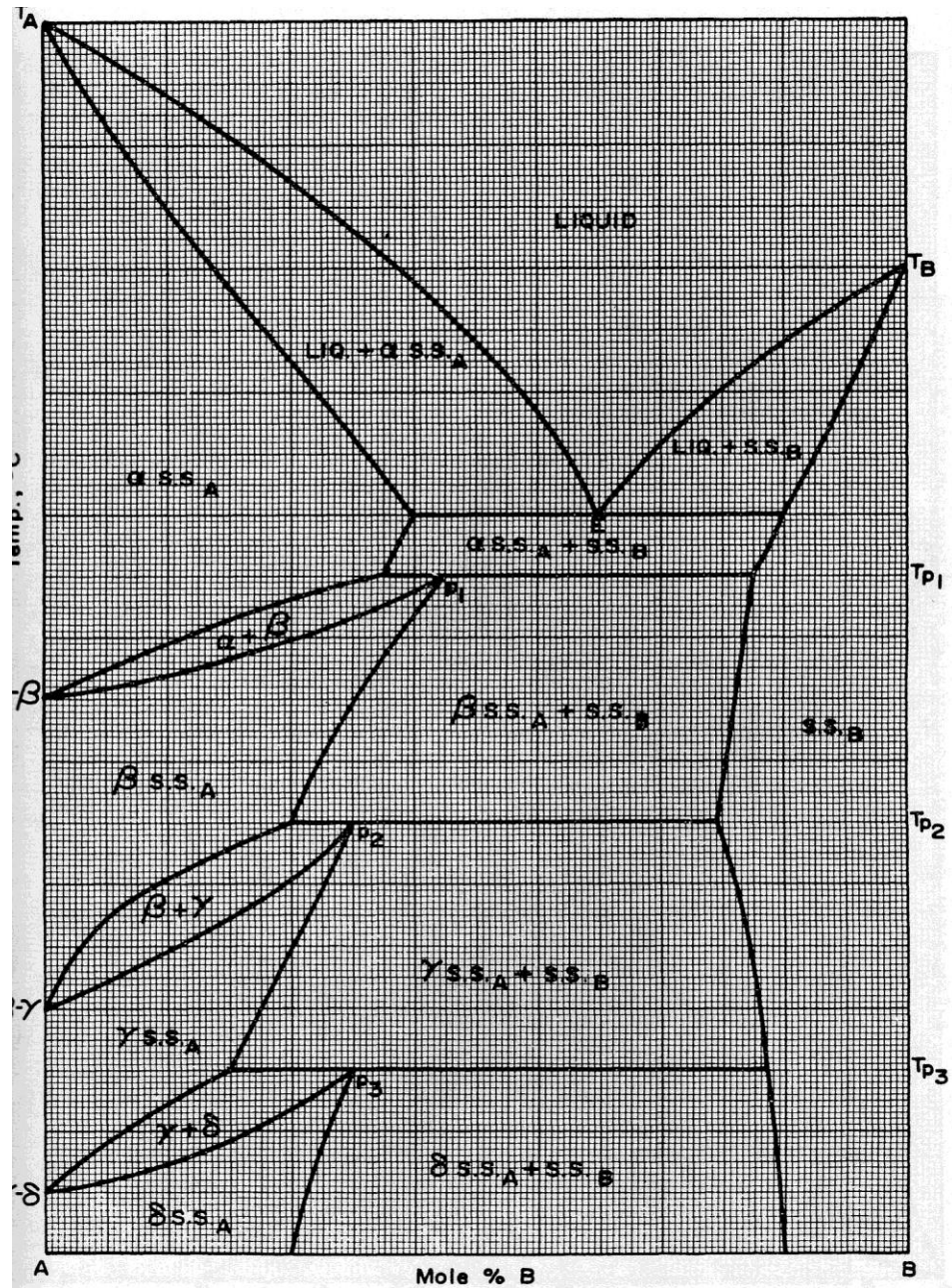
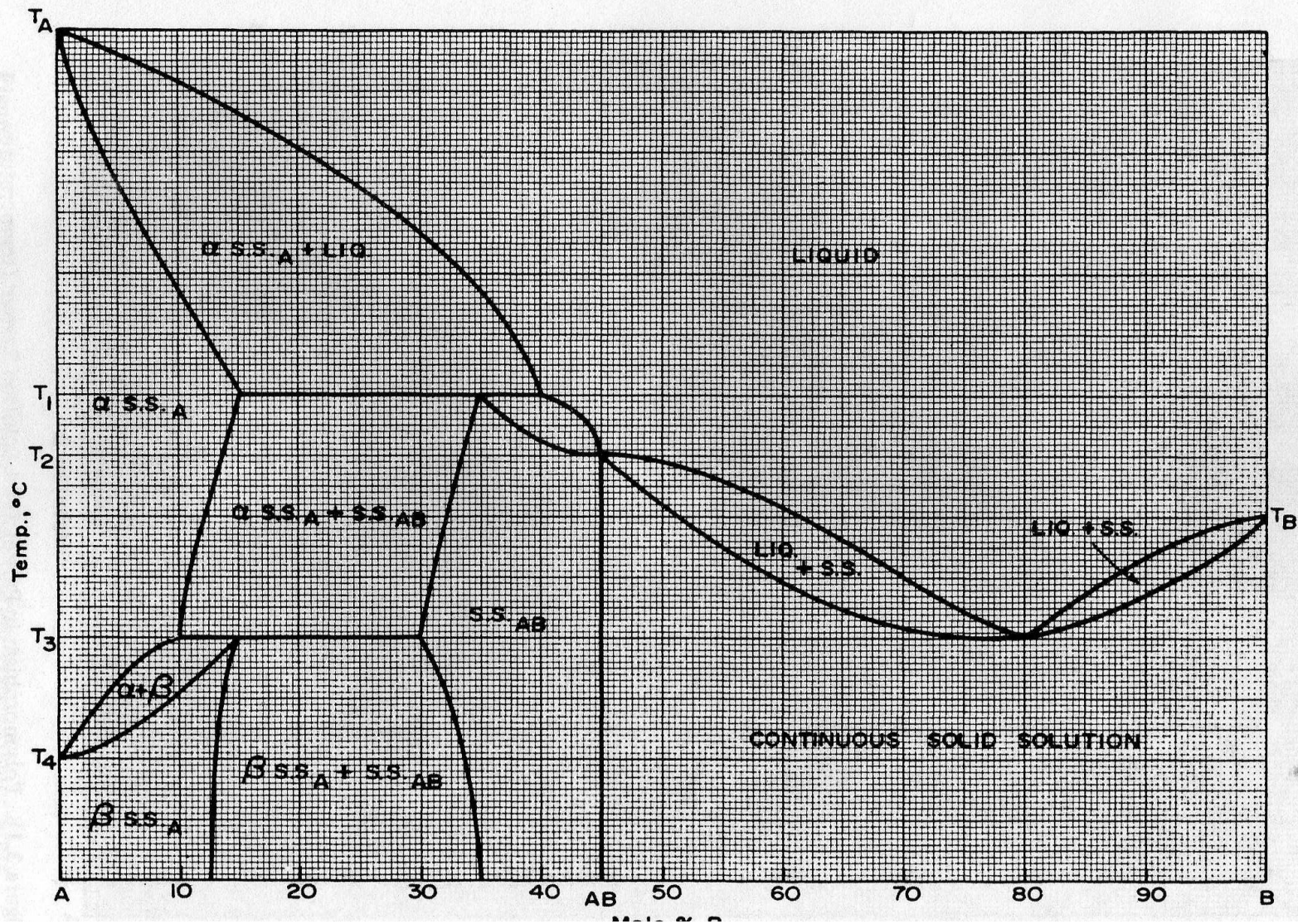
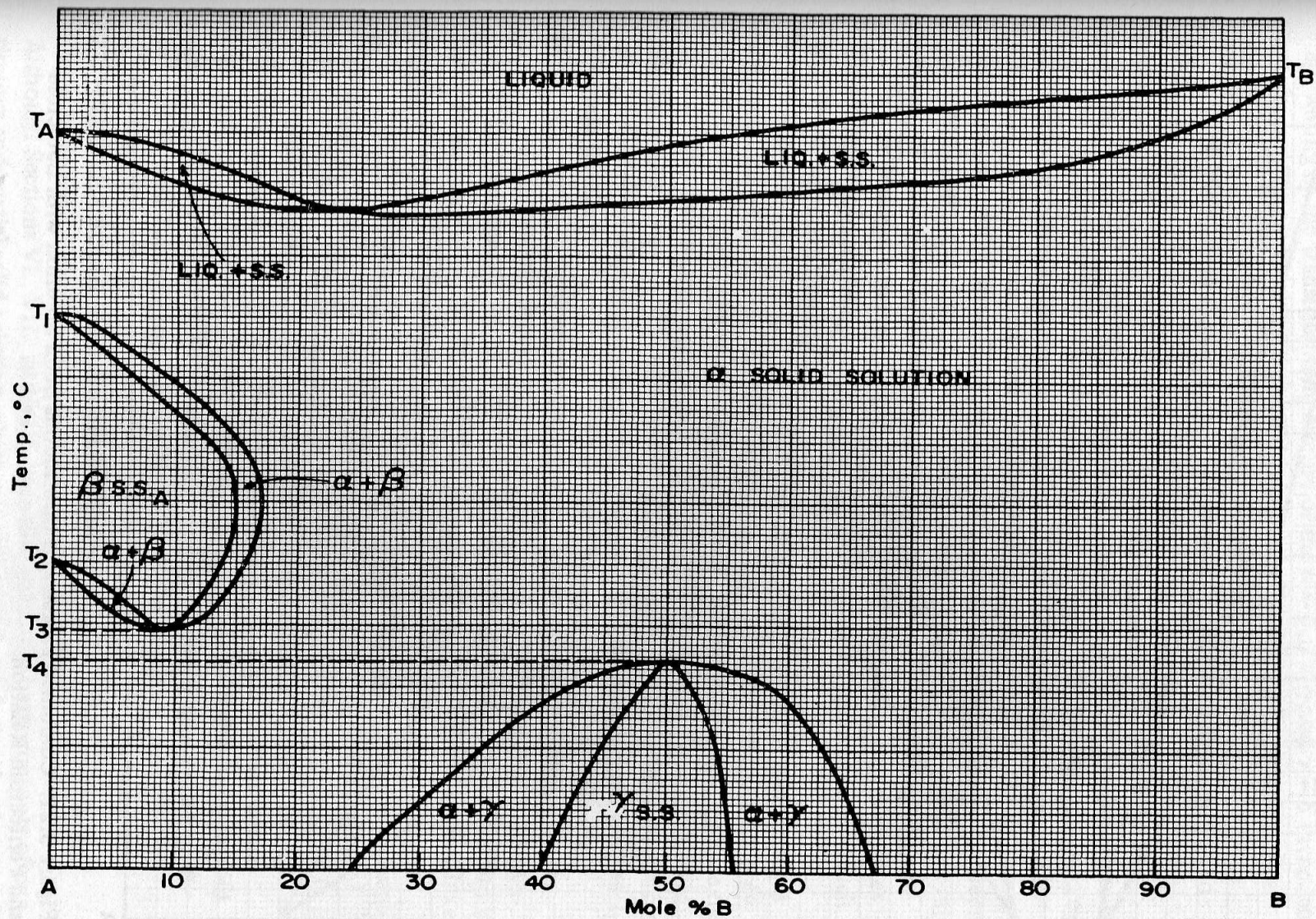


Figure 3.18. Polymorphism in Partial Solid Solution System (temperature increase)





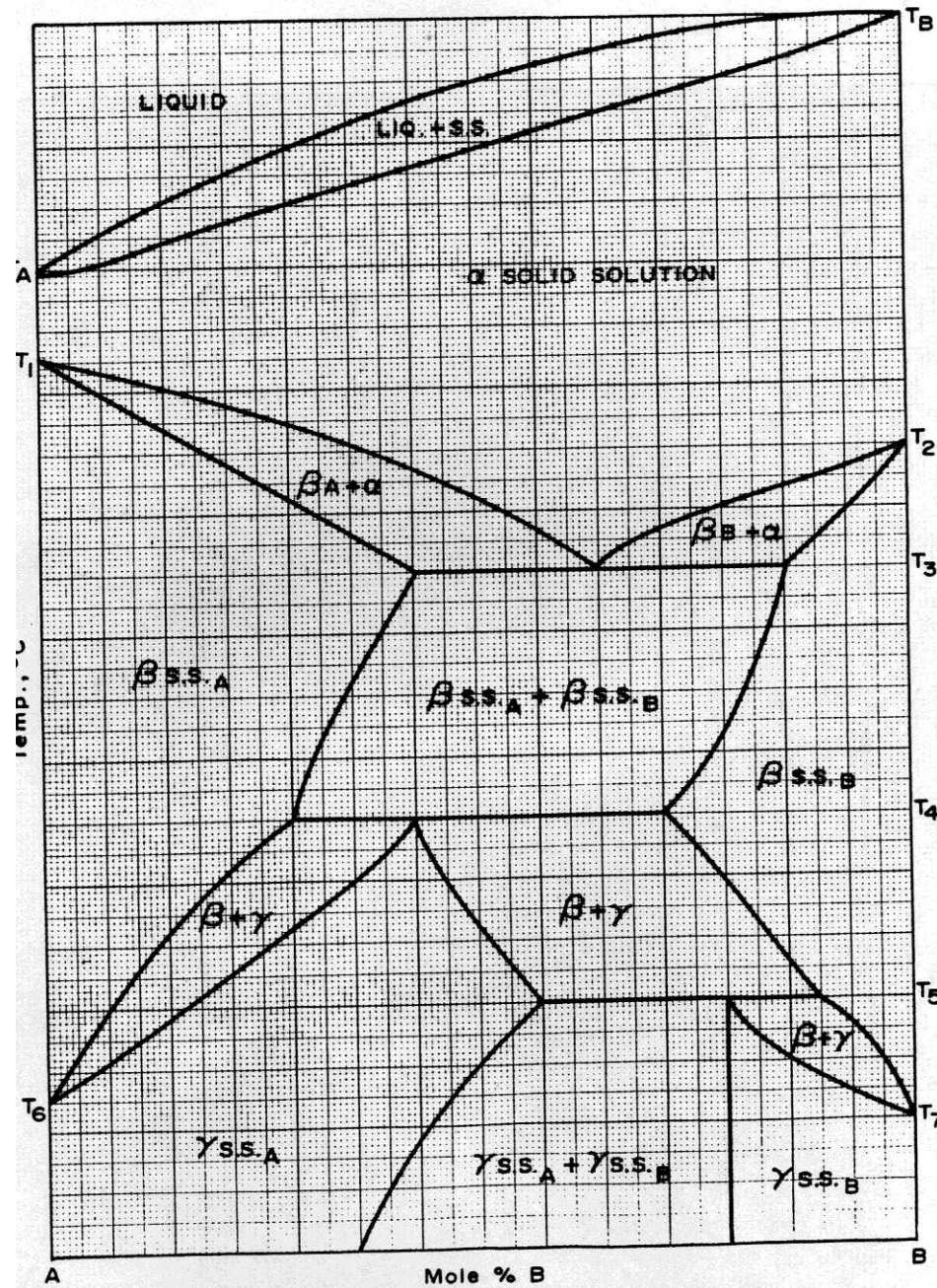
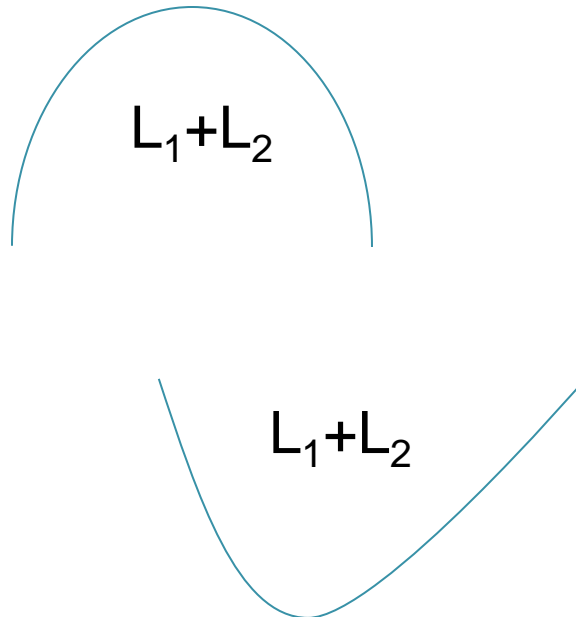


Figure 3.21. Combined Partial and Continuous Solid Solution with Eutectoid and Peritectoid Relations

Inmiscibilidad en Líquidos

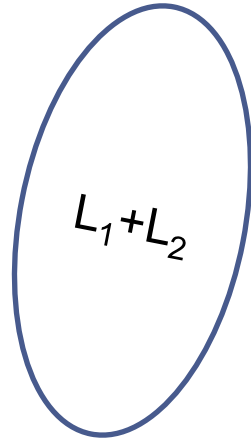
La separación de líquidos está determinada por la viscosidad, la densidad y la tensión superficial de cada una de las fases. Existen 3 casos posibles de inmiscibilidad en fase líquida para sistemas binarios.

- a) Cuando se forman 2 líquidos inmiscibles con límite de temperatura superior.



- b) Cuando se forman 2 líquidos inmiscibles con límite de temperatura inferior


c) Cuando los dos líquidos tienen tanto una temperatura superior como inferior de miscibilidad.



Es de observarse, por tanto, que las composiciones de los líquidos varían con la temperatura y que la miscibilidad total se alcanza por arriba y debajo de cierta temperatura.

Es posible pues que un compuesto intermedio se funda en dos fases líquidas inmiscibles. De hecho, se observa inmiscibilidad en algunos sistemas binarios de silicatos (MgO , CaO , ZnO , SrO , FeO , CoO , NiO , CuO , PbO – SiO_2 ; Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 – SiO_2 ; R_2O_5 – SiO_2). Esto se da como resultado de la elevada viscosidad de las mezclas líquidas de las fases ricas en SiO_2 , al contrario de la genuina inmiscibilidad de las mezclas de óxido de boro.


La microestructura obtenida de este tipo de sistemas se observa como una dispersión de gotas de forma irregular de una de las fases dentro de otra, al enfriar rápidamente desde altas temperaturas.



Existe igualmente la metaestabilidad en sistemas líquidos, que se da ampliamente en sistemas de boratos y silicatos. Ésta se observa con el microscopio electrónico debido a los aumentos necesarios de entre 5000 – 10000 X.

Ejemplos de esta metaestabilidad son los sistemas de borato de Li, Na, K, Rb y Cs.

Fig 3.25 Hummel



Existe un fenómeno cinético en el que se enfría un líquido homogéneo o una solución sólida hasta que se separa el líquido metaestable o la solución sólida segrega otra sustancia. La curva producida por este proceso es de *no equilibrio* y es conocida como curva de ***descomposición espinodal***.

Na_3Bi funde a 790°C y NaBi descompone a 450°C en Na_3Bi y líquido. Las temperaturas eutécticas son 97°C y 218°C . El Na funde a 98°C y el Bi a 273°C .

El Na y Sb (PF 630°C) forman dos compuestos, Na_3Sb que funde a 823° y NaSb que funde a 503° .

Mg (PF 651°) y Ni (PF 1452°) forman el compuesto MgNi_2 que funde a 1180° y un compuesto Mg_2Ni que descompone a 770° a un líquido con un 38% de Ni y el otro compuesto. Los eutécticos están a 28% de Ni y 510° , y a 88% de Ni y 1080° .

Hg y Pb se disuelven a todas las proporciones en estado líquido y no forman compuestos. Una fase líquida está en equilibrio a -40° con dos fases cristalinas, conteniendo 35% y 100% de Hg , respectivamente.

El hierro (PF 1535°C) y el Fe₃Sb₂ (PF 1015°) forman soluciones sólidas uno con el otro, mientras que el FeSb₂ descompone a 728° en un líquido y el otro compuesto. Los eutécticos están a 1000° y 628°. El Sb funde a 630°.

El cobre (PF 1083°) forma soluciones sólidas en CaCu₄ (PF 936°) y el CaCu₄ forma soluciones sólidas en Ca (PF 810°), aunque no se forman otras soluciones sólidas. Los eutécticos están a 6% de Ca y 910°, y a 38% de Ca y 560°.

El Pb (PF 327°) y el Pd (PF 1555°) forman cuatro compuestos, PdPb₂ (PF 454°), PbPd (descompone a 495° en líquido y Pd₂Pb), Pd₂Pb (descompone a 830 en líquido y Pd₃Pb) y Pd₃Pb (PF 1240°). Se forman soluciones sólidas desde 77 hasta 100 por ciento de Pd, pero solamente hay una solución en fase líquida. Las temperaturas de los eutécticos son 260°, 450° y 1185°.

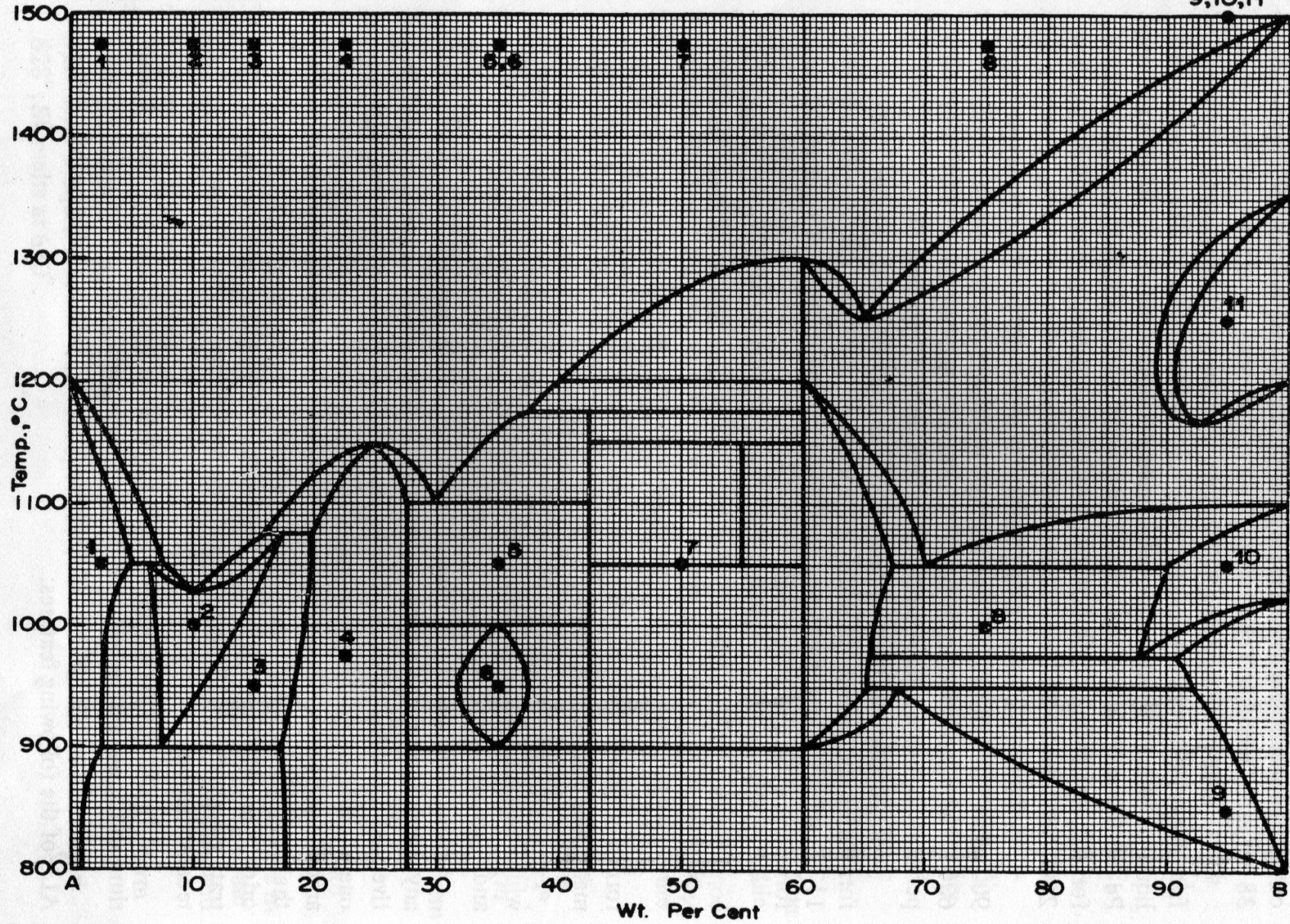
El Co funde a 1480° , el CoSb a 1190° , CoSb_2 descompone a 900° en CoSb y líquido con 91% de Sb y el Sb puro funde a 630° . Los eutécticos están a 1090° y 40% de Sb, y a 620° y 99% de Sb, mientras que existe un área de solución sólida hasta 12% de Sb.

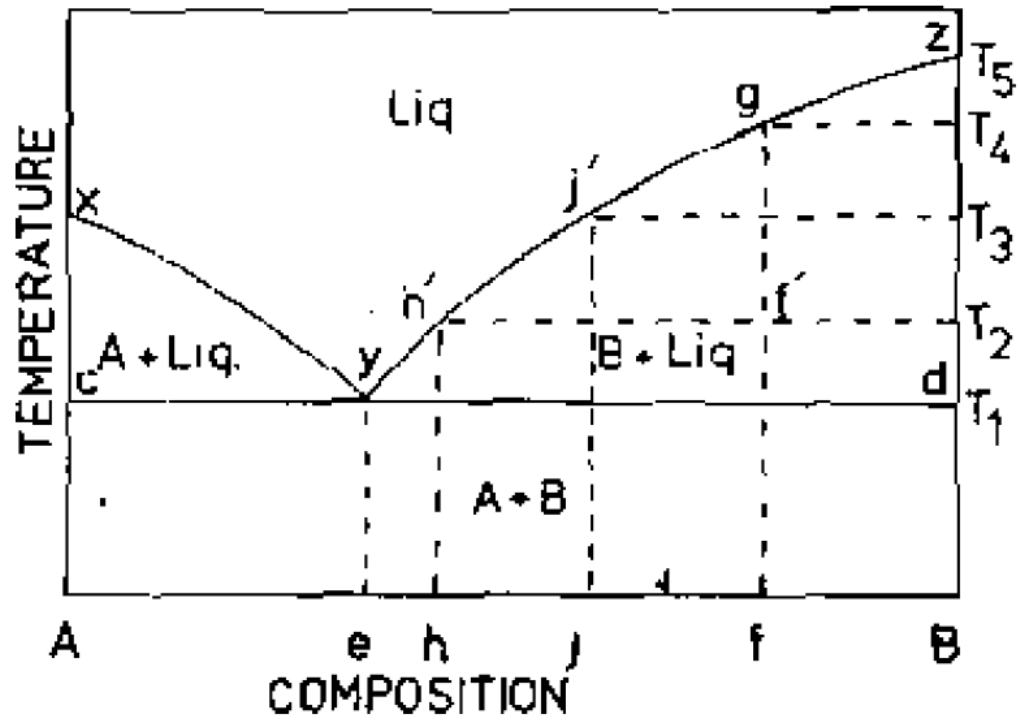
Al (PF 658°) y Co (PF 1480°) forman 3 compuestos: el AlCo funde a 1630° , Al_5Co_2 descompone a 1175° y el Al_4Co descompone a 943° . Se forma una serie de soluciones sólidas a partir de AlCo hasta cobalto puro.

Bi (PF 273°) y Pb (327°) no forman compuestos, aunque se forma una solución sólida desde 37% hasta el 97% de Pb. No existe fase líquida por debajo de 120° .

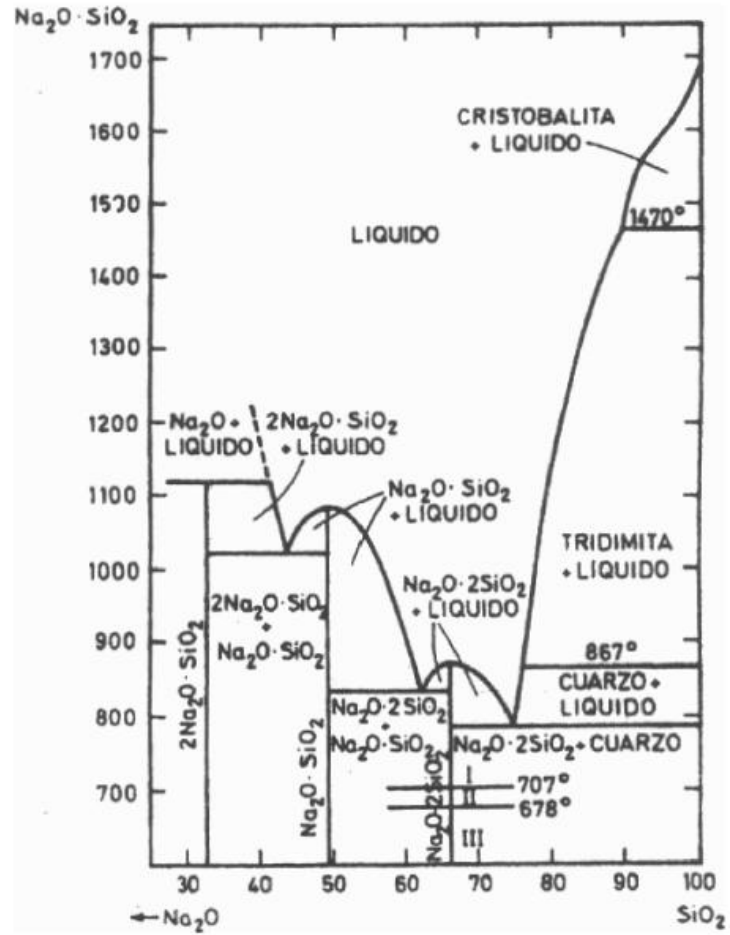
Ni (PF 1452°) y Mn (PF 1260°) forman una serie completa de soluciones sólidas. La fase líquida con 55% de Mn solidifica a 1030° .

9,10,11

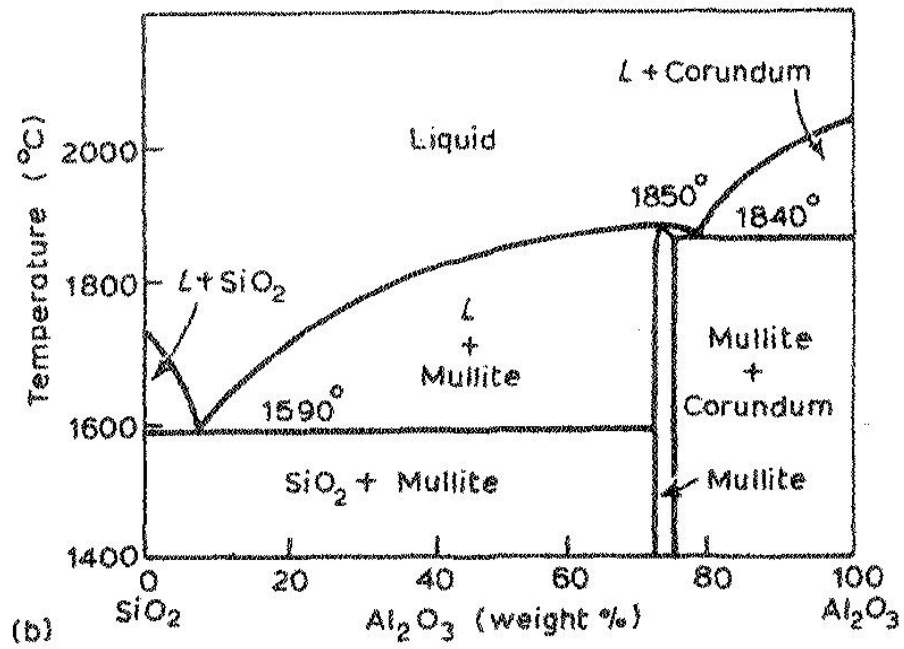




Simple eutectic binary system



Sistema binario Na₂O-SiO₂. Hummel, Floyd, A. (1984)



Posibles estructuras a representar:

Cordierita (inorgánico)

Tetramida de tetraazufre (inorgánico relacionado con orgánico)

$\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ (superconductor inorgánico)

Hidratos de HCl

Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Alta Tridimita

Zeolitas ($\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$)

Cloruro de Polivinilo

Equipo 1:

Víctor, Ángel, Emmanuel, Dalia (cordierita)

Equipo 2:

Isaí, Lucero, Julián y Rubí (Brucita)

Equipo 3

Ricardo, Mauro, Jesús (PVC)

Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Sistema hexagonal

$a=3.142$, $c=4.766$

$Z=1$

Grupo espacial P-3m1

Átomo	Wyckoff	X	Y	Z
Mg	1a	0	0	0
O	2d	1/3	2/3	0.2216
H	2d	1/3	2/3	0.43

Diagrama de Equilibrio de Fases ofrece información cualitativa y cuantitativa sobre:

- La composición cristalográfica del sistema a cualquier temperatura, para una composición dada.
- La temperatura de formación de líquido al aumentar la temperatura o de aparición de cristales al enfriar la masa fundida (temperatura de líquidos).
- La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura.
- La solubilidad de un componente o fase en otro a cada temperatura.
- La proporción en masa de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura.

Sistema Hierro-Carbono

Este sistema es de enorme importancia tecnológica desde el principio de la historia del hombre. Existen principalmente dos diagramas de fases del sistema: hierro-cementita y hierro-grafito.

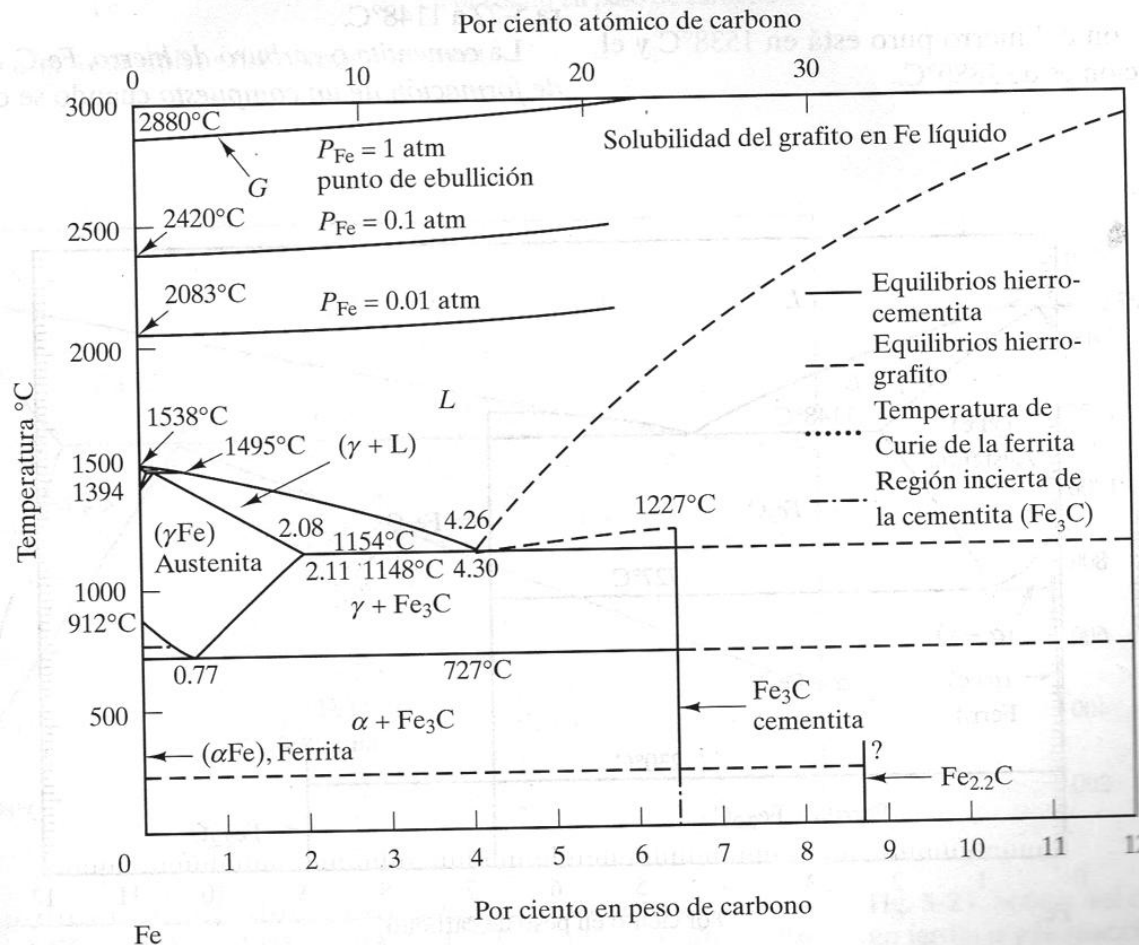


Fig. 5-18 Sistemas hierro-carbono.

La forma α es CCC y la γ es CC, mientras la δ es nuevamente CCC.

La CCC es más densa y con un hueco intersticial más pequeño que la CC.

La microestructura laminar de α y Fe_3C de los aceros se llama perlita.

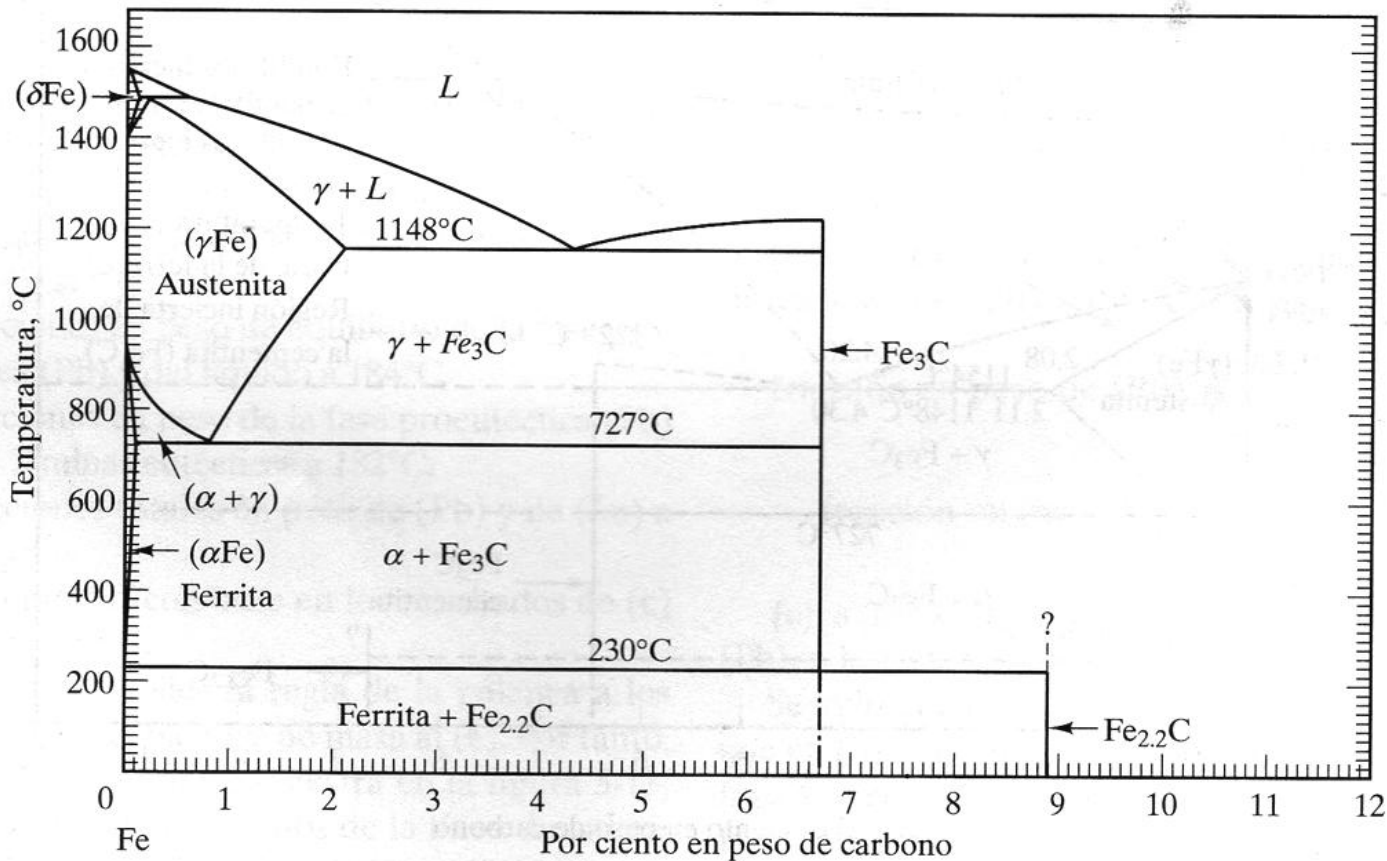


Fig. 5-19 Diagrama hierro-carburo de hierro (cementita) metaestable.

Calcule el % en peso de C del compuesto Fe₃C.

Un acero de composición eutectoide de carbono se enfrió en condiciones de equilibrio desde la fase de austenita. Determine (a) el % de perlita en la microestructura que se forma; (b) el % de ferrita α en la microestructura a 726°C y (c) el % de ferrita α en el equilibrio a 400°C.

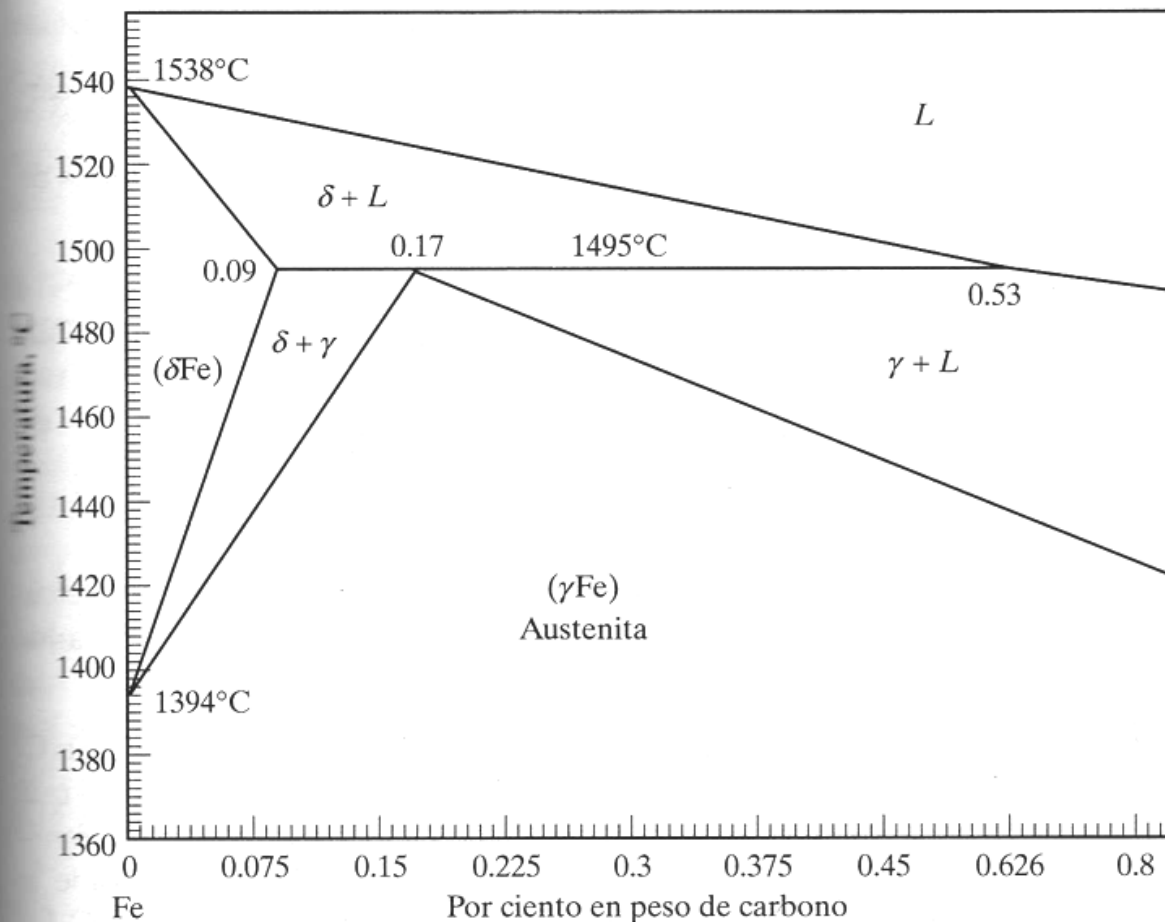


Fig. 5-21 Solvus del carbono en ferrita σ y la reacción peritética.

La transformación de fase tetragonal- monoclínica ($\text{ZrO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{m})$) ha sido muy estudiada por el gran incremento anisotrópico (3%) del volumen que causa severos agrietamientos en los productos cerámicos con zirconia y que son procesados en ciclos térmicos a través de la temperatura de transformación.

Este hecho imposibilita el uso de la zirconia como refractario, sin embargo, el fenómeno de la transformación es decisivo para robustecer la resistencia en la zirconia. De aquí que, cuando la preparación de la fase tetragonal metaestable de zirconia a temperatura ambiente ha sido exitosa, la transformación martensítica de la fase ($\text{ZrO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{m})$) puede ocurrir frente a una grieta impidiendo su crecimiento y por tanto incrementando la resistencia mecánica de la zirconia.

La fase monoclinica es estable hasta 1170°C, en donde se transforma a la fase tetragonal y aproximadamente a 2370°C, pasa a formar la fase cúbica, que funde a 2680°C. Sin embargo, desde hace tiempo se ha reportado la existencia de las fases metaestables tetragonal y cúbica a bajas temperaturas, obtenidas mediante un proceso de dopado con Ca^{+2} , Mg^{+2} o Y^{+3} .

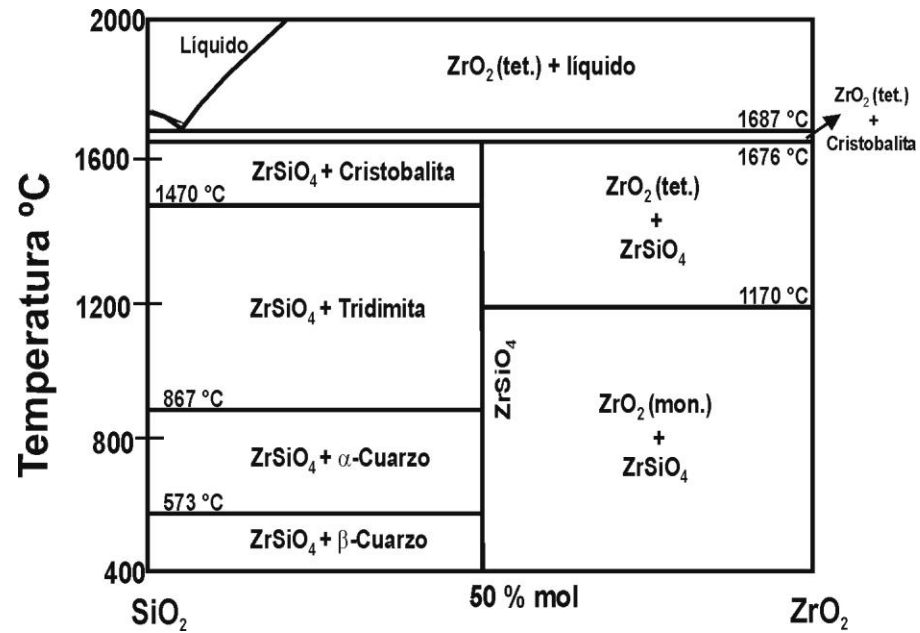
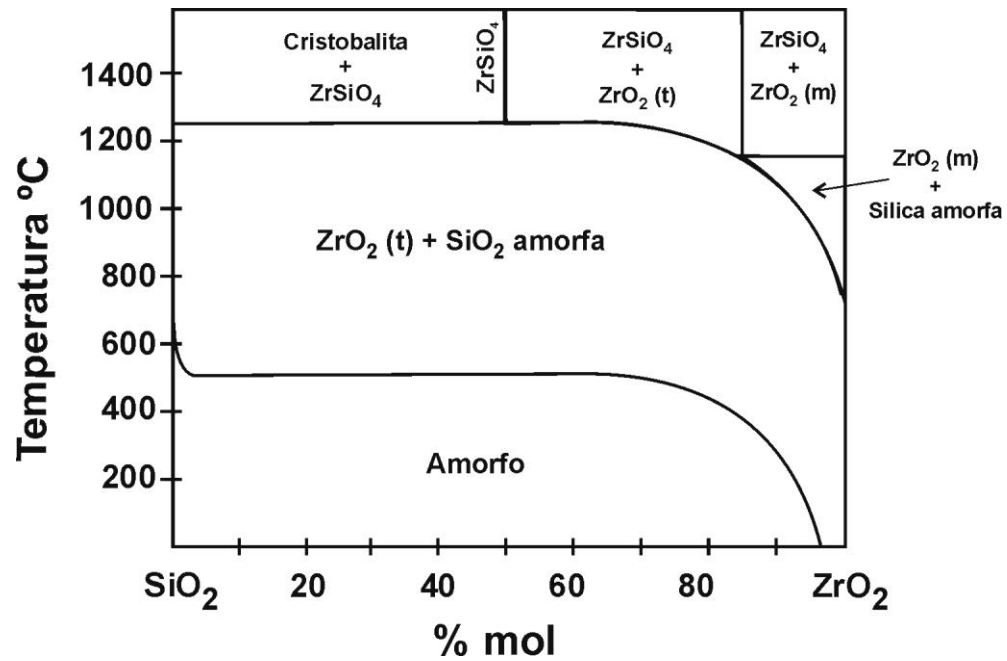


Diagrama de fases SiO₂-ZrO₂, sintetizado por el método cerámico. Butterman et al (1967).



**Diagrama de fases SiO₂-ZrO₂, sintetizado por el método sol-gel.
 Aguilar, D.H. (2001).**

POLIMORFISMO

Habilidad de una sustancia química específica para cristalizar en más de un tipo de estructura en función de un cambio de temperatura, presión o combinación de ambas (muchas formas).

Tipos:

- De traslado (displacive)

Reordenamiento interno simple

Poco energético

No hay rompimiento de enlaces

Reversible

- Reconstructivo

-Rompimiento y reestructuración de enlaces

Energético

No reversible

Lento

- De orden-desorden

Está en función de la temperatura

TRANSICIÓN DE FASE DE POLIMORFOS Y CONTROL DE SUS PROPIEDADES

Muchas propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas o cambiadas completamente como consecuencia de un cambio de fase.

Las temperaturas de transición de fase a menudo varían enormemente con la composición de la solución sólida.

- Cemento

Conversión de polimorfos β a γ de Ca_2SiO_4

- Refractarios

Conversión de cuarzo a cristobalita.

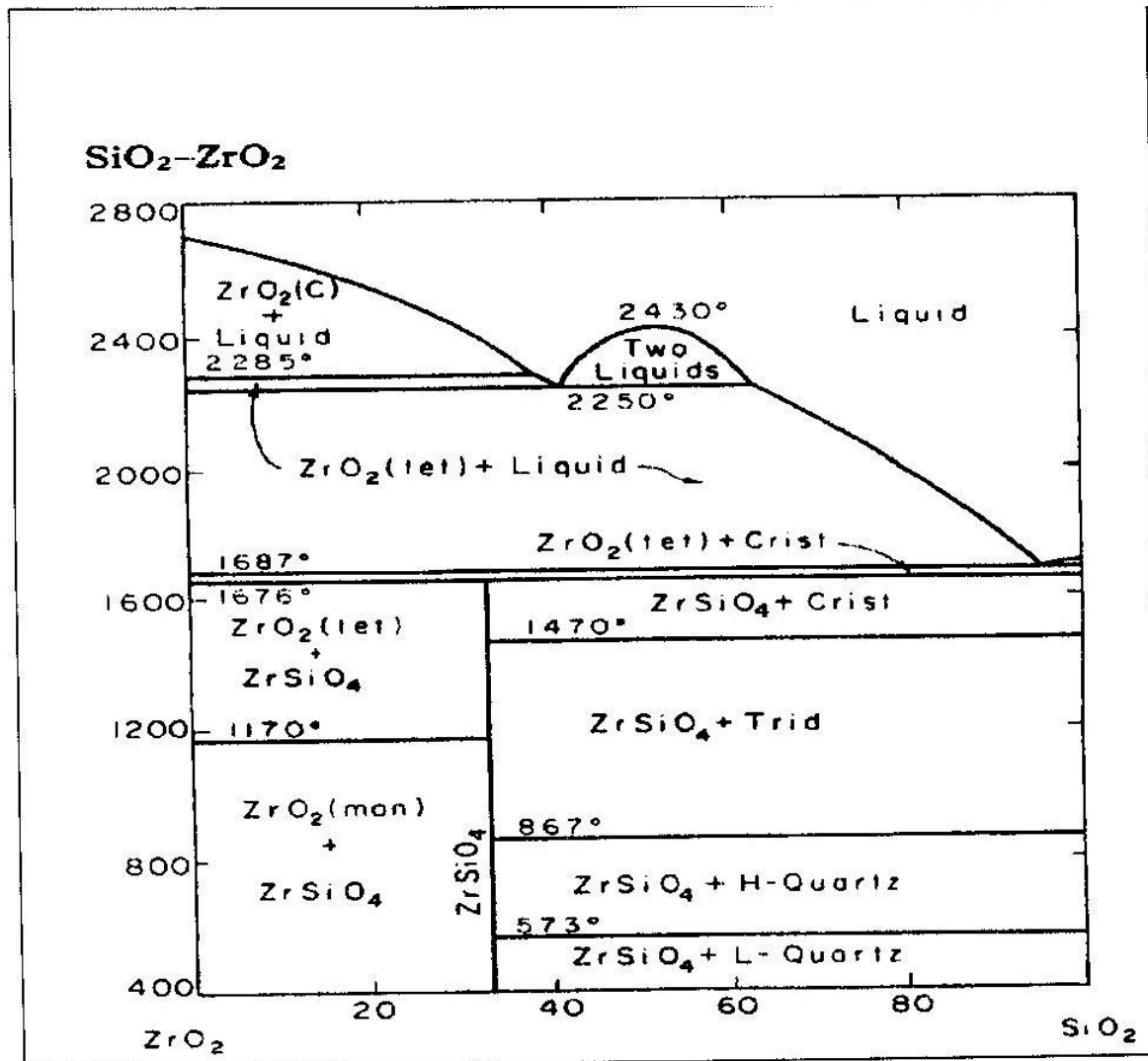


Diagrama de fases binario del sistema ZrO₂-SiO₂.

En estos casos se ha sugerido que el esfuerzo inducido por la formación martensítica frente a grietas es equivalente a una transformación no elástica que como tal es capaz de absorber la energía que de otra manera se encontraría disponible para agrandar la grieta.