Reactividad y evolución microestructural del sistema pigmentante V-ZrSiO₄, preparado a partir de geles coloidales

C. VALENTÍN, M. SALES, M^a C. MUÑOZ, J. VILA Y J. ALARCÓN

Universidad de Valencia, Departamento de Química Inorgánica. 46100 Burjassot (Valencia).

En este trabajo se examina la evolución microestructural asociada a la secuencia de reacción que se produce en la formación del pigmento azul turquesa de vanadio mediante un gel preparado a partir de una mezcla de coloides de ZrO₂ y V₂O₅, y tetraetilortosilicato (TEOS). La secuencia de reacción, obtenida mediante difracción de rayos X (DRX), muestra la formación de una fase con estructura de zircona tetragonal en la primera etapa. Además previa a la formación de la fase disolución sólida V⁴⁺-ZrSiO₄ se produce la transformación de fase ZrO₂ tetragonal → ZrO₂ monoclinica. El cambio microestructural asociado con dicha secuencia, determinado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), muestra en primer lugar la formación de agregados de partículas de ZrO₂ en una matriz de sílice amorfa. La formación de la fase circón disolución sólida se produce por reacción de la sílice amorfa con la zircona previamente transformada a la forma monoclinica. La microestructura desarrollada en la fase circón esta constituida por agregados de partículas bien definidos y de tamaños inferiores a 3 µm.

Palabras clave: pigmento, zircon-vanadio, sol-gel, microestructura.

Reactivity and microstructural evolution in the V-ZrSiO₄ pigmenting system prepared from colloidal gels

In this paper is intended to examine the microstructural changes associated to the sequence of reaction in the formation of the zircon-vanadium blue pigment, prepared from mixtures of previously obtained ZrO₂ and V₂O₅ colloidal sols and tetraethylorthosilicate (TEOS). The reaction sequence followed by X-Ray diffraction (XRD), revealed the formation of a crystalline phase with the structure of tetragonal zirconia at the first step. The tetragonal to monoclinic phase transformation took place before the formation of the V⁴⁺-ZrSiO₄ solid solution. The microstructures were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The formation of aggregates of tetragonal ZrO₂ particles which were dispersed in an amorphous matrix of silica was firstly observed. The mechanism of zircon formation involved the reaction of amorphous silica with the zirconia particles previously transformed to the monoclinic form. The developed final microstructure of zircon phases consisted of well formed spherical aggregates up to 3 µm in diameter.

Key words: pigments, zircon-vanadium, sol-gel, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

La reacción entre ZrO₂ y SiO₂ para la formación de ZrSiO₄ ha sido estudiada por diferentes autores utilizando diferentes técnicas de preparación. Así, Eppler (1) a partir de la reacción en estado sólido en una mezcla de sílice y zircona, conteniendo haluros alcalinos como mineralizadores, detectó la formación de circón tanto en una atmósfera de oxígeno como de nitrógeno. La reacción se inicia con el transporte de la sílice como haluro volátil y la posterior difusión de la sílice y el oxígeno a través de la capa de producto de reacción hasta alcanzar la interfase de zircona.

La reacción de formación de fases sólidas dependen en general de la naturaleza de los reactivos utilizados y de la técnica empleada en la preparación de la fase producto de reacción. Las técnicas sol-gel han permitido la preparación de fase circón sin necesidad de utilizar mineralizadores. Así, mediante hidrólisis de aerosoles se han conseguido partículas esféricas precursoras que han transformado completamente en circón a 1500 °C, aunque sin conseguir morfologías definidas en las partículas de circón (2). A partir de precursores de circón

1. INTRODUCTION

The formation of ZrSiO₄ by reaction between ZrO₂ and SiO₂ has been studied for several authors by using different techniques of preparation. Thus, Eppler (1) processing by the traditional solid state reaction mixtures of zirconia and silica and alkaline halides as mineralizers, detected the formation of zircon under either oxygen or nitrogen atmospheres. The reaction started with the transport of silicon ion as a volatile tetrahalide and further diffusion across the product layer to reach the interface zirconia/zircon occurred.

The reaction leading to the formation of solid phases can vary considerably depending on the nature of the starting materials and the technique of preparation. The sol-gel techniques have allowed the preparation of zircon without using mineralizers. Thus, spherical particles of precursors were obtained by hydrolysis of aerosols which transformed into zircon after prolonged heating at 1500 °C but irregular particle morphologies were attained in the final zircon powders (2). The zircon formation at as low temperatures as 1100 °C was evidenced by using starting precursors obtained by sol-

obtenidos mediante sol-gel y con heterogeneidades a escala nanométrica se ha evidenciado la formación de circón a temperaturas sensiblemente inferiores, próximas a 1100 °C (3). En este caso se han utilizado geles estructuralmente y/o composicionalmente difásicos permitiendo una disminución sensible de la temperatura de formación de la fase circón.

La formación de la solución sólida de vanadio en circón ($V\text{-ZrSiO}_4$) es de interés por sus propiedades ópticas en el intervalo del espectro electromagnético del visible, siendo muy utilizado industrialmente como sistema pigmentante, ya que junto con las propiedades cromóforas es muy estable a temperaturas altas y en medios agresivos, como en general son los vidrios fundidos que constituyen los vidriados cerámicos. La preparación de este pigmento disolución sólida con estructura de circón se realiza industrialmente mediante el método cerámico de reacción en estado sólido utilizando mineralizadores (4-6). El mismo vanadio que se utiliza como reactivo cataliza la formación del circón (7), pero presenta el inconveniente que al tener que adicionar un exceso de vanadio inicial se tiene que eliminar por lavado del producto final dicho exceso -respecto al límite de solubilidad del vanadio en la estructura de circón-, para evitar el deterioro del sistema pigmentante. Durante la última década se han publicado diferentes trabajos sobre la preparación de estos pigmentos utilizando varias de las técnicas sol-gel (8-12). Recientemente, se han presentado los resultados de la preparación de este sistema pigmentante mediante técnicas sol-gel, en las que utilizando cantidades muy pequeñas de vanadio se puede obtener la fase circón, en una reacción prácticamente completa y sin la necesidad de tener que eliminar el exceso de vanadio, ya que todo el vanadio presente en la muestra final se encuentra en solución sólida (13).

Aunque la secuencia de reacción en la formación del circón no dopado y dopado con vanadio ha sido establecida, la información sobre la evolución microestructural en la formación del circón es muy escasa, tanto cuando se han utilizado las técnicas convencionales como las sol-gel en su preparación. Asimismo, estas microestructuras desarrolladas tanto en las fases finales no dopadas como dopadas de circón no son favorables desde el punto de vista de su aplicación como pigmento cerámico, obteniéndose aglomerados de partículas sin morfología definida.

El objetivo, por tanto, del presente trabajo es examinar las microestructuras generadas en la formación de soluciones sólidas de $V\text{-ZrSiO}_4$ mediante tratamientos térmicos de geles obtenidos a partir de mezclas de coloides, de ZrO_2 y V_2O_5 , y TEOS. La secuencia de reacción de los geles precursores en el procesamiento térmico se seguirá mediante difracción de polvo de rayos X y se examinarán los cambios microestructurales producidos en las diferentes etapas de reacción. Un objetivo importante en este trabajo será la obtención de monopartículas o agregados de partículas con morfología definida, tanto de la fase $ZrSiO_4$ como de las soluciones sólidas $V\text{-ZrSiO}_4$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los geles

Los geles se han preparado mediante gelificación de mezclas de sales de ZrO_2 y V_2O_5 , y tetraetilortosilicato (TEOS), tal y como se ha descrito en un trabajo previo (13). La composición de los geles de partida, secos a 120°C, obtenida a partir de espectroscopía mediante energía dispersiva de rayos X se pre-

gel, in which heterogeneities at nanometric scale were present (3). In this case, structurally and/or compositionally diphasic gels were used allowing a significant decreasing in the formation temperature of zircon.

The solid solution of vanadium in zircon has attracted attention because of its optical properties in the visible range of the electromagnetic spectrum. This crystalline phase is very used in the industry as ceramic pigment, since, in addition to the chromophore properties it is stable under the adverse conditions of high temperature and corrosive environments encountered in molten glasses as glazes. The vanadium-zircon solid solution pigmentation system is industrially produced by using the traditional ceramic method which involves the calcination of SiO_2 and ZrO_2 mixtures in the presence of V_2O_5 (or NH_4VO_3) and a mineralizer (4-6). The vanadium introduced as reactive also catalyzes the zircon formation but, since an excess of vanadium has to be added in the starting mixture to facilitate the completeness of the formation of zircon, the excess has to be removed by washing in order to maintain the existing quality standards in this pigmentation system. During the last decade several attempts to prepare this pigmentation system by sol-gel techniques have been published (8-12). Recently, results on the preparation and characterization of this vanadium-zircon pigmentation system by using more controlled sol-gel techniques have been reported (13). It was found that the zircon phase may be obtained without using excess of vanadium by an almost complete reaction, so it was not needed further washing of the final solid solution phase because all the present vanadium was into solid solution.

Although the reaction sequence in the formation of either pure zircon or vanadium-doped zircon was established, as far as we know the information on the microstructural evolution through the whole process is very scarce. In addition, the reported microstructures of final both undoped and vanadium-doped zircon phases are not suitable from the viewpoint of their further use as ceramic pigments because particle aggregates with non-defined morphology were obtained.

In this work, therefore, we intend to examine the developed microstructures in the formation of undoped $ZrSiO_4$ and $V\text{-ZrSiO}_4$ solid solutions by thermal treatment of gels obtained from mixtures of either ZrO_2 and V_2O_5 colloids and tetraethylorthosilicate (TEOS). The reaction sequence of gel precursors during the thermal treatment will be followed by X-ray diffraction powder and the associated microstructural changes produced in the different reaction steps will be examined by field emission scanning electron microscopy. An important goal of this work will be the preparation of $ZrSiO_4$ and $V\text{-ZrSiO}_4$ solid solutions as monodisperse particles or aggregate particles with size and morphology defined.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Preparation of gels

Gels were prepared by gelling mixtures of ZrO_2 and V_2O_5 sols and tetraethylorthosilicate (TEOS) following a procedure previously described (13). The composition of the dried gels at 120 °C obtained by energy dispersive X-ray analysis is displayed in Table I, as well as the $SiO_2:ZrO_2:V_2O_5$ molar ratios.

The precursor gels were heated at temperatures up to 1500 °C and different time periods.

senta en la Tabla I, junto con la relación molar SiO₂:ZrO₂:V₂O₅ DE ÓXIDOS

Los geles precursores se sometieron a diferentes tratamientos térmicos hasta temperaturas de 1500 °C y con diferentes tiempos de retención

2.2. Técnicas de caracterización

La secuencia de reacción y las características microestructurales de los geles y muestras tratadas térmicamente fueron examinadas mediante varias técnicas.

La difracción de polvo de rayos X se realizó en un aparato Siemens (Modelo D-500) equipado con monocromador de grafito. Las ventanas de divergencia utilizadas en el experimento fueron de 1° y las de dispersión y recepción de 1 y 0.15°, respectivamente.

La microestructura de los geles y muestras tratadas térmicamente se examinó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con un equipo Hitachi (Modelo S-4100) trabajando entre 10 y 20 kV. Previamente a la observación, las muestras fueron sombreadas con un capa de oro/paladio.

El análisis mediante energía dispersiva de rayos X se realizó mediante un microscopio de barrido Jeol (Modelo JSM-6300) operando a 20 kV y equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X Oxford (Modelo Pentafet). Las muestras fueron incluidas en una resina y pulidas progresivamente con papeles de SiC más finos. Previamente a la adquisición del espectro de rayos X las muestras se cubrieron con grafito.

Las muestras de los polvos finales se observaron también mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), en un equipo Hitachi (Modelo H-800) trabajando a 200 kV. Las muestras se prepararon dispersando los polvos en etanol y depositando varias gotas en una rejilla de cobre previamente cubierta con una película agujereada de carbón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cristalización de los geles mediante tratamiento térmico

Las diferentes etapas en el procesamiento térmico de los geles precursores secos quedan reflejadas en la Tabla II. La primera fase cristalina detectada es la ZrO₂ tetragonal, siendo la temperatura de cristalización de esta fase dependiente de la canti-

TABLA II. EVOLUCIÓN DE FASES CRISTALINAS EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO.

TABLA II. EVOLUTION OF CRYSTALLINE PHASES ON THERMAL TREATMENT.

Sample	600°C/3h	700°C/3h	900°C/3h	900°C/14h	1000°C/3h	1200°C/3h	1300°C/3h	1400°C/30h
A					T ⁺	T	T+M+Z'+C'	Z+M'+C'
B					T ⁺	T	T+M+Z'+C'	Z+T'+C'
C					T ⁺	T	T+M+Z'+C'	Z+T'+C'
D			T ⁺	T+M*	Z+C*			Z+C'
E	M+Z	Z+C*						Z

(T is tetragonal zirconia; M is monoclinic zirconia; Z is zircon and C is cristobalite)

* indicate minor phases

+ indicate low amount of crystalline phase

2.2. Techniques of characterization

The sequence of reaction and the microstructural features were examined by using several techniques.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were taken on a Siemens apparatus (model D-500) using graphite monochromatic Cu K_α radiation. The diffractometer had two 1° divergence slits, the scatter and receiving slits being 1° and 0.15°, respectively.

The microstructure of the as-dried and heated gels was examined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) on an equipment Hitachi (model S-4100) working between 10 and 20 kV. Before the observation specimens were gold/palladium coated.

The energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis was performed on a scanning electron microscope Jeol (model JSM-6300) operating at an accelerating voltage of 20 kV and equipped with a energy dispersive X-ray spectrometre Oxford (model Pentafet). Specimens were included in a resin and polished with progressively finer SiC papers.

The morphology of the end powders was also examined by transmission electron microscopy (TEM) using an equipment Hitachi (model H-800) working at an accelerating voltage of 200 kV. Specimens were prepared by dispersing powders in absolute ethanol and setting dropwise on copper grids previously coated with a holey thin carbon film.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Crystallization of gels by thermal treatment

The several steps during the thermal treatment of gel precursors are shown in table II. The tetragonal ZrO₂ is the first crystalline phase detected, being the crystallization temperature dependent on the vanadium amount in the starting composition. Thus, the higher amount of vanadium the lower crystallization temperature. Actually, as it was previously evidenced by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (13), the phase displaying the structure of tetragonal zirconia is a solid solution of V⁺⁴ in tetragonal ZrO₂.

The second step on heating gel precursors is the phase transformation of tetragonal to monoclinic V⁺⁴-ZrO₂ solid solution.

dad de vanadio en la composición inicial de la muestra. Así, se puede observar que a mayor cantidad de vanadio introducido menor es la temperatura de cristalización. En realidad, como se constató en un trabajo previo mediante espectroscopía UV-Vis (13), la fase ZrO_2 tetragonal se trata en realidad de una disolución sólida $\text{V}^{+4}\text{-ZrO}_2$.

La segunda etapa en el procesamiento térmico es la transformación de fase disolución sólida V-ZrO_2 tetragonal $\rightarrow$ disolución sólida V-ZrO_2 monoclinica. Esta etapa, aunque no ha sido evidenciada en algunos trabajos en los que la fase disolución sólida con estructura de circón se ha obtenido a partir de geles (14), es previa a la formación de circón. El hecho de no detectarla es por la cinética favorable, tanto de la transformación de fase como de la formación de circón a partir de la ZrO_2 monoclinica y la matriz amorfa de sílice, en composiciones en los que los contenidos de vanadio sean superiores a los admitidos en la disolución sólida.

En la tabla II se puede observar que las dos etapas anteriores, están más favorecidas cinéticamente al incrementarse el contenido de vanadio nominal en las muestras. Así, en la muestra D, en la que todo el vanadio presente en el producto final se encuentra como V^{+4} en disolución sólida con estructura circón, se observa tanto la transformación de fase como la formación del circón a temperaturas sensiblemente menores que las muestras con menores contenidos en vanadio (B y C). En dicha muestra se detecta un grado de transformación de fase alto, simplemente incrementando el tiempo de retención a 900 °C, y la formación prácticamente completa de la fase final disolución sólida de circón manteniendo un tiempo corto a 1000 °C. En la muestra E, en la que previsiblemente la cantidad de vanadio nominal presente excede las cantidades solubles, tanto en la fase ZrO_2 como ZrSiO_4 , ambos procesos solo se pueden detectar manteniendo las muestras tiempos cortos a temperaturas bajas, inferiores a 700 °C.

Este comportamiento puede comprenderse asumiendo el papel mineralizador del vanadio en ambas etapas: transformación de fase y formación de la fase circón. Así, se puede asumir que el V_2O_5 en exceso y no introducido en disolución sólida, que funde a temperaturas próximas a los 700 °C, generará una fase líquida que facilitará la reactividad en ambas etapas, y fundamentalmente en la etapa que parece ser la controlante del proceso de formación de la fase circón, la transformación de fase a la forma monoclinica de ZrO_2 .

3.2 Evolución del contenido de vanadio de las muestras

Los contenidos de vanadio de las muestras geles y calcinadas a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla III. Los análisis se han realizado en las diferentes muestras a bajos aumentos y realizando al menos diez adquisiciones, en función de la dispersión de valores, en diferentes áreas de la muestra. En general la dispersión era pequeña, excepto en la muestra E calcinada a diferentes temperaturas, en la que el exceso de vanadio daba lugar a una dispersión de valores algo mayor. De los resultados mostrados se puede concluir que en las muestras con contenidos bajos de vanadio, es decir en las muestras B y C, se produce una pérdida de vanadio por volatilización prácticamente despreciable. No obstante, al aumentar los contenidos nominales en vanadio de las muestras se producen pérdidas de cantidades de V_2O_5 mayores. Así, en el caso de la muestra D únicamente permanece en la muestra aproximadamente el 20 % del V_2O_5 inicial, mientras en la muestra E, es aproximadamente del 10 % del vana-

TABLA III. COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO (EN % EN PESO DE ÓXIDOS), OBTENIDA MEDIANTE MICROANÁLISIS A BAJOS AUMENTOS, DE LOS GELES SECOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE.

TABLA III. CHEMICAL COMPOSITION (IN WT % OF OXIDES) OF SPECIMENS ON HEATING AT SEVERAL TEMPERATURES.

Sample	Thermal Treatment	SiO_2	ZrO_2	V_2O_5
A	dried gel			
	1000°/3h	37.66±0.23	62.34 ±0.23	
	1400°/30h	38.31±0.15 38.80 ±0.08	61.69 ±0.15 61.20 ±0.08	
B	dried gel			
	1200°/3h	37.81±0.24	62.04±0.22	0.12±0.07
	1400°/30h	38.70±0.14 38.68±0.25	61.17±0.22 61.17±0.26	0.13±0.09 0.15±0.05
C	dried gel			
	1200°/3h	37.31±0.26	62.40±0.28	0.28±0.05
	1400°/30h	38.12±0.13 38.04±0.12	61.66±0.15 61.70±0.16	0.22 ±0.11 0.26±0.06
D	dried gel			
	1400°/30h	36.90±0.26 38.93±0.74	60.59±0.22 60.58±0.74	2.51±0.26 0.49±0.12
E	dried gel			
	1400°/30h	29.77±0.22 35.11±0.60	56.36±0.45 63.34 ±0.70	13.87±0.39 1.55±0.20

This step occurs before the zircon formation. However, it has not been observed in some previously published results concerning the preparation of solid solutions with structure of zircon (14). This fact may be understood taking into account that both the phase transformation and the reaction between the monoclinic zirconia phase and the amorphous silica matrix are kinetically favorable in compositions with excess of vanadium.

In table II can be observed that both steps in the zircon formation are accelerated on increasing the nominal amount of vanadia in samples. Thus, for sample D, in which all the present vanadium in the final specimen is as V^{+4} into a solid solution with structure of zircon, both the phase transformation and the formation of zircon occur at lower temperatures than for samples with lower vanadium contents (samples B and C). In that sample D the degree of phase transformation is enhanced by annealing short time at 900 °C and the zircon solid solution formation is completed after heating at 1000 °C for short time period. In the case of sample E, in which the nominal amount of vanadium exceeds the solubility, only may be detected both steps if samples are short annealed at low temperatures, i. e. down to 700 °C.

The reactivity in this ternary system can be understood assuming the role played by the vanadium in both steps: the phase transformation and the formation reaction of zircon phase. Thus, it can be accepted that the excess of V_2O_5 , i. e. that no entering in solid solution, melts at temperature closed to 700 °C and brings about a liquid phase that will facilitate the reactivity in both steps and mainly in the one which appears to be the controlling in the zircon formation, i. e. the phase transformation to monoclinic ZrO_2 .

3.2. Evolution of the vanadium amount in samples

The average content in oxides (as weight %) of both dried gels and specimens heated at several temperatures are shown in table III. Analyses have been performed at low magnification in different areas of the sample. At least ten acquisitions

dio inicial. Ya que la muestra D contiene a partir de la temperatura de 1000 °C fundamentalmente fase circón, y concretamente disolución sólida V-ZrSiO₄, se puede estimar que los contenidos de vanadio solubles en la fase circón serán superiores al 0.5 % en peso de V₂O₅, como se evidenció mediante la variación de parámetros de celda unidad en función del contenido de vanadio en la fase circón (13).

3.3. Características microestructurales de las muestras y mecanismo de reacción

La microestructura de los geles secos es similar en las diferentes composiciones, presentándose en la Fig. 1 la correspondiente al gel de la composición D, seco a 120 °C. En general, se detecta una dispersión homogénea de pequeñas partículas de ZrO₂ y de SiO₂. Es de destacar que ya que el contenido de vanadio es bajo, las partículas de V₂O₅ no son detectables.

Al incrementar la temperatura hasta alcanzar la cristalización de disoluciones sólidas V-ZrO₂, la microestructura de las muestras es completamente diferente como se puede observar en las Figs 2 y 3, correspondientes a las composiciones B y D, calcinadas respectivamente a 1200 °C/3 h y 900 °C/14 h. En ambas micrografías se detecta la presencia de pequeñas partículas de circonita tetragonal en una matriz amorfa, que evidentemente debe ser silíceo. En definitiva, se puede confirmar que el sistema en esta etapa alcanza un grado de homogeneidad química alto.

Un posterior aumento de la temperatura, concretamente a temperaturas superiores a 1200 °C para las muestras A, B y C, a 900 °C para la muestra D, y 500 °C para la muestra E, comienza la formación del circón. En las Figs 4, 5, y 6, se presentan micrografías de las muestras A, B y D, calcinadas las dos primeras a 1300 °C/3h y la D a 1000 °C/3h. Como se desprende de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (Tabla II), en las dos primeras muestras, A y B, el contenido de circón es muy bajo, mientras en la muestra D la formación de zircón es prácticamente completa. La microestructura de las dos primeras está constituida por partículas sensiblemente mayores que las observadas a menor temperatura, atribuidas, a la forma tetragonal de la ZrO₂. Las partículas anteriores se encuentran incluidas en una matriz de contraste mas oscuro, que debe asociarse a una fase de composición diferente.

En las figuras 7, 8 y 9, correspondientes a las composiciones A, C, y D, tratadas a 1400°C tiempos diferentes, en las que la difracción de rayos X evidencia que la formación del circón es completa, la microestructura desarrollada muestra una disposición de pequeñas partículas con los bordes redondeados y unidos, lo que indica un alto grado de sinterización. Es de destacar que los tamaños de dichas partículas se incrementan al aumentar los contenidos de vanadio.

Figura 1. Micrografía de la muestra D a 120°C, gel seco.
 Figure 1. Micrograph of dried gel D at 120 °C.

were taken on each sample. The number of acquisitions was dependent on the dispersion of results. In general, that dispersion was small except for sample E, for which the excess of vanadium gave rise to higher dispersions. From the results in table III an evaluation of vanadium losses by volatilization may be done. Thus, it is inferred that vanadium losses are practically negligible in specimens with lower nominal amounts of vanadium (samples B and C). However, for compositions with higher amount of vanadium losses are greater. In the case of specimen D the amount of vanadium staying in the specimen is about the 20 wt % and for specimen E is even lower, about the 10 wt % of the starting vanadium. Since the formation of vanadium zircon solid solution is completed for sample D after heating at 1000 °C, it can be

estimated that the amount of vanadium soluble into the zircon phase will be higher than 0.5 wt % as V₂O₅, as was evidenced by the variation of lattice parameters with the amount of vanadium into the zircon phase (13).

3.3. Microstructural characteristics of samples and mechanism of reaction

The microstructure of dried gels is similar for all compositions. The FESEM micrograph for the gel of the composition D, shown as representative, is displayed in Fig. 1. In general, a homogeneous dispersion of small particles of zirconia and silica is detected. It is to note that the V₂O₅ particles are not detectable because the amount of vanadia is low.

On increasing temperature up to the crystallization of V-ZrO₂ tetragonal solid solutions the microstructure displayed is completely different, as can be observed in Figs. 2 and 3, corresponding to specimens B and D calcinated at 1200 °C/3 h and 900 °C/14 h, respectively. Thus, the presence of small particles of tetragonal zirconia inside an amorphous silica matrix, as evidenced by XRD patterns, is shown at this reaction step.

Figura 2. Micrografía de la muestra B calcinada a 1200°C/3h (barra 680nm).

Figure 2. Micrograph of specimen B calcinated at 1200 °C/3 h (bar = 680 nm).

Subsequent temperature rising, and specifically at higher temperatures than: 1200 °C for specimens A, B and C; 900 °C for specimen D and 500 °C for specimen E, begins the zircon formation. Micrographs of specimens A, B and D, thermal treated at 1200 °C the two first and 1000 °C the last one are shown in Figs. 4, 5 and 6, respectively. XRD results of these specimens (Table II) indicate that for the two first specimens (A and B), the amount of zircon is very small, whereas for the last specimen (D) the zircon formation is almost completed. As can be seen (Figs 4 and 5) the microstructure of specimens A and B at this step in the overall process of zircon formation displays the presence of larger particles than the ones observed at lower temperatures, i. e. those consisting of tetragonal zirconia observed at lower

Figura 3. Micrografía de la muestra D calcinada a 900 °C/14h.

Figure 3. Micrograph of specimen D calcinated at 900 °C/14 h.

Figura 4. Micrografía de la muestra B calcinada a 1300 °C/3h.

Figure 4. Micrograph of specimen B calcinated at 1300 °C/3 h.

Figura 5. Micrografía de la muestra C calcinada a 1300 °C/3h.

Figure 5. Micrograph of specimen C heated at 1200 °C/3 h.

Figura 6. Micrografía de la muestra D calcinada a 1000 °C/3h (barra 1000nm).

Figure 6. Micrograph of specimen D thermal treated at 1000 °C/3 h.

Figura 7. Micrografía de la muestra A calcinada a 1400 °C/30h .

Figure 7. Micrograph of specimen A calcinated at 1400 °C/30 h.

Figura 8. Micrografía de la muestra C calcinada a 1400 °C/15h (barra 1000nm).

Figure 8. Micrograph of specimen C calcinated at 1400 °C/15 h (bar = 1000 nm).

Figura 9. Micrografía de la muestra D calcinada a 1400 °C/15h (barra 1000nm).

Figure 9. Micrograph of specimen D heated at 1400 °C/15 h (bar = 1000 nm).

Figura 10. Micrografía de la muestra A calcinada a 1500 °C/66h.

Figure 10. Micrograph of specimen A calcinated at 1500 °C/66 h.

Figura 11. Micrografía de la muestra D calcinada a 1400 °C/30h (barra 1000nm).

Figure 11. Micrograph of specimen D calcinated at 1400 °C/30 h (bar = 1000 nm).

Finalmente, manteniendo tiempos largos a la temperatura de formación de circón, se observa una morfología de agregados de partículas de circón característica, con una forma esférica y con tamaños menores a 3 μm , como se puede observar en las Figs. 10 y 11 para las composiciones A y D, respectivamente. Este comportamiento es más claramente observable en las muestras con mayor contenido en vanadio.

Es de destacar que incluso en las condiciones de procesamiento (tiempo/temperatura) para las que la formación de circón es prácticamente completa, se detectan pequeñas áreas aisladas de contraste oscuro, cuyos análisis, mediante energía dispersiva de rayos X, indican una composición fundamentalmente silícea, como se observa en las figuras 12 y 13, correspondientes a las muestras C y D, tratadas térmicamente a 1400°C/30h.

Como se deduce de la evolución microestructural, la formación de la fase circón a partir de geles coloidales incluye las siguientes etapas. En primer lugar se produce la cristalización de ZrO₂ en la forma cristalina tetragonal, incluida en una matriz amorfa de sílice (Figs. 2 y 3). Resultados experimentales previos indican que el vanadio presente en el sistema se encuentra en disolución sólida en la fase ZrO₂ (t) (14). Esta disposición, evoluciona hacia la formación de circón, observándose el crecimiento de las pequeñas partículas incluidas en la matriz de sílice. Mediante evolución adicional, estas partículas a su vez van formando una red de pequeños aglomerados, en la que la matriz de contraste oscuro va disminuyendo en extensión y se acumula en los huecos de la disposición de aglomerados. Conforme aumentamos la temperatura y los tiempos de retención de las muestras, los grandes aglomerados formados por las partículas interconectadas se van rompiendo para pasar a una morfología final de agregados de partículas discretos de circón con formas esféricas, de tamaño inferior a 3 μm . Es de destacar que al aumentar la cantidad de vanadio se favorece la obtención de agregados de partículas discretos.

Figura 12. A) Micrografía de la muestra C calcinada a 1400°C/30h (barra 500nm). B) Espectro EDX de la zona silícea (S).

Figure 12. A) Micrograph of specimen C calcinated at 1400 °C/30 h (bar = 500 nm) ; B) EDX spectrum of the silica-rich area (S).

Figura 13. A) Micrografía de la muestra D calcinada a 1400°C/30h (barra 1000nm). B) Espectro EDX de la zona silícea (S).

Figure 13. A) Micrograph of specimen D calcinated at 1400 °C/30 h (bar = 1000 nm). B) EDX spectrum of the silica-rich area (S).

temperatures. The above particles are included in a darker contrast matrix, which must be associated with a phase with different composition.

After heating at temperatures at which the zircon formation is completed the microstructure of samples suffer further changes, as can be seen for specimens A, C and D, calcinated at 1400 °C for different time periods, shown in Figs 7, 8 and 9, respectively. As can be seen an arrangement of small linked particles with rounded boundaries is present. This picture can indicate that a high degree of sinterization has been reached. It is to note that the size of that particles rises on increasing the vanadium content.

Finally, for long annealing at the temperature of zircon formation, a characteristic morphology of aggregate particles or aggregates of zircon is displayed. Thus, aggregates with spherical shape and up to 3 μm in diameter are formed. These morphologies can be observed in Figs. 10 and 11 for the specimens A and D, respectively. These features are more clearly evidenced in specimens with the higher amounts of vanadium.

It is to remark that small areas of dark contrast are detected even when using processing conditions allowing almost complete formation of zircon. The EDX analysis of these areas indicates a silica-rich composition. This feature is shown in Figs. 12 and 13, corresponding to specimens C and D thermal treated at 1400 °C/30 h, respectively.

As it is inferred from the structural evolution, the formation of zircon from colloidal gels include the following steps. Firstly, the crystallization of zirconia in the tetragonal form occurs. This crystalline phase is included in an amorphous matrix of silica (Figs 2 and 3). Experimental results previously reported indicate that the vanadium present is in solid solution into the tetragonal zirconia (14). These particles embed in the silica matrix growth when the zircon formation progress. Further evolution implies the formation of a network of small aggregates in which the darker contrast silica-rich matrix decreases and is located in holes formed in the aggregates arrangement. On increasing temperature and/or time periods a final morphology of small discrete aggregates of particles ranged up to 3 μm are finally formed. These discrete aggregates are favoured on increasing the amount of vanadium.

CONCLUSIONES

Se han preparado geles precursores de vanadio-zircon a partir de mezclas de coloides de ZrO_2 y V_2O_5 , y tetraetilortosilicato (TEOS). La evolución microestructural desde los geles precursores hasta las disoluciones sólidas del sistema pigmentante $\text{V}^{4+}\text{-ZrSiO}_4$ fue seguida mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo y análisis por dispersión de energías de rayos X. De los resultados experimentales obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La primera microestructura observada al iniciarse la cristalización, durante el tratamiento térmico, consiste en un conjunto de partículas o pequeños agregados, con la estructura de ZrO_2 tetragonal, dispersas en una matriz silícea.
2. La formación de la fase zircon disolución sólida se produce por reacción de la fase amorfa rica en sílice con la zircona previamente transformada a su forma monoclinica. La microestructura final de las fases soluciones sólidas de vanadio-zircon preparadas a partir de métodos sol-gel, consiste en agregados de partículas discretos de aproximadamente 3 μm en diámetro.
3. En este sistema tanto la temperatura de cristalización y cinética de las transformaciones que tienen lugar como la evolución microestructural, están muy influenciadas por la cantidad de vanadio introducido.

BIBLIOGRAFÍA / REFERENCES

1. K. M. Trappen y R. A. Eppler, "Reaction of zirconia with silica at the stoichiometry of zircon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [6], 882-885 (1989).
2. P. Tartaj, J. Sanz, J. Serna y M. Ocaña, "Zircon formation from amorphous spherical ZrSiO_4 particles obtained by hydrolysis of aerosols", *J. Mater. Sci.*, **29**, 6533-6538 (1994).
3. G. Vilmin, S. Komarneni y R. Roy, "Lowering crystallization temperature of zircon by nanoheterogeneous sol-gel processing", *J. Mater. Sci.*, **22**, 3556-3560 (1987).
4. R. A. Eppler, "Mechanism of Formation of Zircon Stains", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 457-462 (1970).
5. R. A. Eppler, "Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** [2], 213-216 (1977).
6. R. A. Eppler, "Reaction of Zirconia with Silica at the Stoichiometry of Zircon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [6], 882-885 (1989).
7. V. I. Matkovich y P. M. Corbett, "Formation of zircon from zirconium dioxide and silicon dioxide in the presence of vanadium dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [3], 128-130 (1961).
8. G. Monrós, J. Carda, P. Escribano y J. Alarcón, "V- ZrSiO_4 solid solutions", *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** [3], 184-6 (1990).
9. G. Monrós, J. Carda, P. Escribano, M. A. Tena y J. Alarcón, "Effects of ZrO_2 precursors on the synthesis of, V- ZrSiO_4 solid solutions by sol-gel methods", *J. Mater. Sci.*, **27** [3], 351-7 (1992).
10. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella y J. Alarcón, "The stoichiometry of blue vanadium doped zircon obtained by sol-gel methods", *Mat. Res. Bull.*, **27**[3], 753-60 (1992).
11. G. Monrós, M. C. Martí, J. Carda, M. A. Tena, V. Cantavella y J. Alarcón, "The encapsulating efficiency for vanadium of ZrO_2 SiO_2 gels prepared from alkoxides to give V- ZrSiO_4 blue coloured stains", *Br. Ceram. Trans.*, **92**[3], 120-7 (1993).
12. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, M. Sales y J. Alarcón, "Different kind of solid solutions in the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrSiO}_4\text{-NaF}$ system by sol-gel processes and their characterization", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**[3], 77-86 (1993).
13. C. Valentín, M. Sales y J. Alarcón, "Síntesis y caracterización de soluciones sólidas de V- ZrSiO_4 preparadas a partir de geles coloidales", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **37** [1], 39-46 (1998).
14. P. Tartaj, C. J. Serna y M. Ocaña, "Preparation of Blue Vanadium-Zircon Pigments by Aerosols Hydrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1147-1152 (1995).

CONCLUSIONS

Vanadium-containing zircon gel precursors were prepared from mixtures of ZrO_2 and V_2O_5 colloidal sols and tetraethylorthosilicate (TEOS). The microstructural evolution that occurs during the transformation of gel precursors to vanadium-containing zircon solid solutions was examined. From the above experimental results the following conclusions can be drawn :

1. An arrangement of tetragonal zirconia particles dispersed in a silica-rich matrix was the detected microstructure after starting crystallization on heating gel precursors.
2. The zircon formation occurred by reaction between the silica-rich amorphous phase and the monoclinic form of zirconia. The final morphology of zircon phases consisted of well formed spherical aggregates up to 3 μm in diameter.
3. The crystallization temperature and the kinetics of zircon formation depended on the vanadium amount. Likewise, the microstructural evolution over the range of temperature up to the zircon formation was also determined by the vanadia loadings.