

## **CAPÍTULO 1**

**Relaciones de Fase en el Sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en Aire**

## 1.1 Desarrollo experimental

La figura 1.1 presenta el diagrama de flujo del procedimiento experimental implementado para llevar a cabo el presente estudio.

Los óxidos utilizados en este trabajo fueron  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , todos ellos en forma de polvos, de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón) y con 99.9 % de pureza. Antes de su utilización, dichos compuestos de inicio fueron calentados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  en aire, en un horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo FB1310M. Las estructuras cristalinas de los compuestos de inicio después del tratamiento térmico fueron las siguientes:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (g. e. *Ia3*, No. 206) presentó estructura cúbica tipo C,  $\text{TiO}_2$  (g. e. *P4<sub>2</sub>/mm*, No. 136) una estructura tetragonal tipo Rutilo y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (g. e. *R-3c*, No. 167) la estructura hexagonal tipo Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Estas pueden verse en detalle en el anexo I de este trabajo.

Para establecer las relaciones de fase en el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire, diferentes relaciones molares de los materiales de inicio fueron pesadas en una balanza analítica marca Sartorius, modelo LA230P y mezcladas durante 25 minutos en un mortero de ágata. Con la finalidad de optimizar los materiales, el peso total de cada mezcla fue de aproximadamente 1 g. Una vez homogenizada, cada mezcla fue colocada en un molde de acero inoxidable para elaborar pastillas (13 mm de diámetro) y comprimida en una prensa hidráulica marca Carver, modelo C.

Para llevar a cabo el tratamiento térmico a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , las pastillas fueron situadas en crisoles de alúmina para alta temperatura e introducidas en un horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo 46100, equipado con resistencias de Mo-Si y termopar tipo B. Posterior al tratamiento térmico, las pastillas se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. El peso de cada mezcla fue verificado antes y después de cada tratamiento térmico; prácticamente no se observó evaporación de las mismas. Después de cada tratamiento térmico, las muestras fueron pulverizadas para llevar a cabo el análisis de fases presentes mediante difracción de rayos X de polvos.

Los difractogramas de rayos X de polvos fueron obtenidos a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) con la ayuda de un difractómetro de rayos X de polvos, marca Rigaku Geigerflex D-Max, equipado con fuente de cobre (radiación  $\text{CuK}_\alpha$   $\lambda(\text{Å}) = 1.5406$ ) y monocromador de grafito. Las condiciones utilizadas en la obtención de los difractogramas de rayos X fueron de 40 kV y

20 mA, con una velocidad de barrido en  $2\theta$  de  $2^\circ/\text{minuto}$ , en un rango de  $2\theta = 5-100^\circ$ . Para cada muestra, se estimó haberse alcanzado el equilibrio cuando los difractogramas de rayos X no mostraron cambios con tratamientos térmicos sucesivos.

La determinación de los parámetros de celda unitaria se realizó mediante el método de mínimos cuadrados. La posición de los picos de difracción fue calibrada con silicio estándar (Material Estándar de Referencia de la *National Bureau of Standards*, NBS, No. 640b,  $a(\text{Å}) = 5.4309$ ).

## 1.2 Resultados y discusión

### 1.2.1 El sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $1300^\circ\text{C}$ en aire

Se prepararon aproximadamente 70 mezclas para establecer el diagrama de fases de este sistema ternario. En la tabla 1.1 se presentan la composición, el periodo de calentamiento y las fases que resultaron en el equilibrio para este sistema a  $1300^\circ\text{C}$  en aire y la figura 1.2 exhibe su representación gráfica. El máximo número de fases presentes en el equilibrio es de 3, confirmándose así la regla de las fases para un sistema de tres componentes en la región sub-sólida.

#### *El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a $1300^\circ\text{C}$*

Este sistema ha sido ya estudiado por varios investigadores. Pokrovskii y col. estudiaron el equilibrio de fases en el sistema Sc-Ti-O a temperaturas de  $1250$  y  $1500^\circ\text{C}$  en atmósfera de hidrógeno, encontrando  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , en una relación molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=2:3$ , el cual presenta una estructura hexagonal relacionada con la estructura de la fluorita; y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ , en una relación molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:1$ , con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita [16]. Lyashenko y col. también reportaron la síntesis de  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (g. e. *Fm-3m*, No. 225), el cual presentó una estructura cúbica con parámetro de celda  $a(\text{Å}) = 4.8961$ , este compuesto fue obtenido mediante el calentamiento de una mezcla de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en una relación molar 4:6 a  $1300^\circ\text{C}$ , por un periodo de 6 horas. Utilizando una relación  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:1$  y aplicando el mismo procedimiento, estos investigadores obtuvieron  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  ( $a(\text{Å}) = 10.127$ ,  $b(\text{Å}) = 10.280$  y  $c(\text{Å}) = 3.852$ , g. e. *Bbmm*, No. 63) [17]. En el presente trabajo también se obtuvieron estas fases con parámetros de celda muy similares a los reportados en la bibliografía:  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $a(\text{Å}) = 4.900(2)$  y  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$ ,  $a(\text{Å}) = 10.128(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 10.278(1)$  y  $c(\text{Å}) = 3.8498(5)$ .

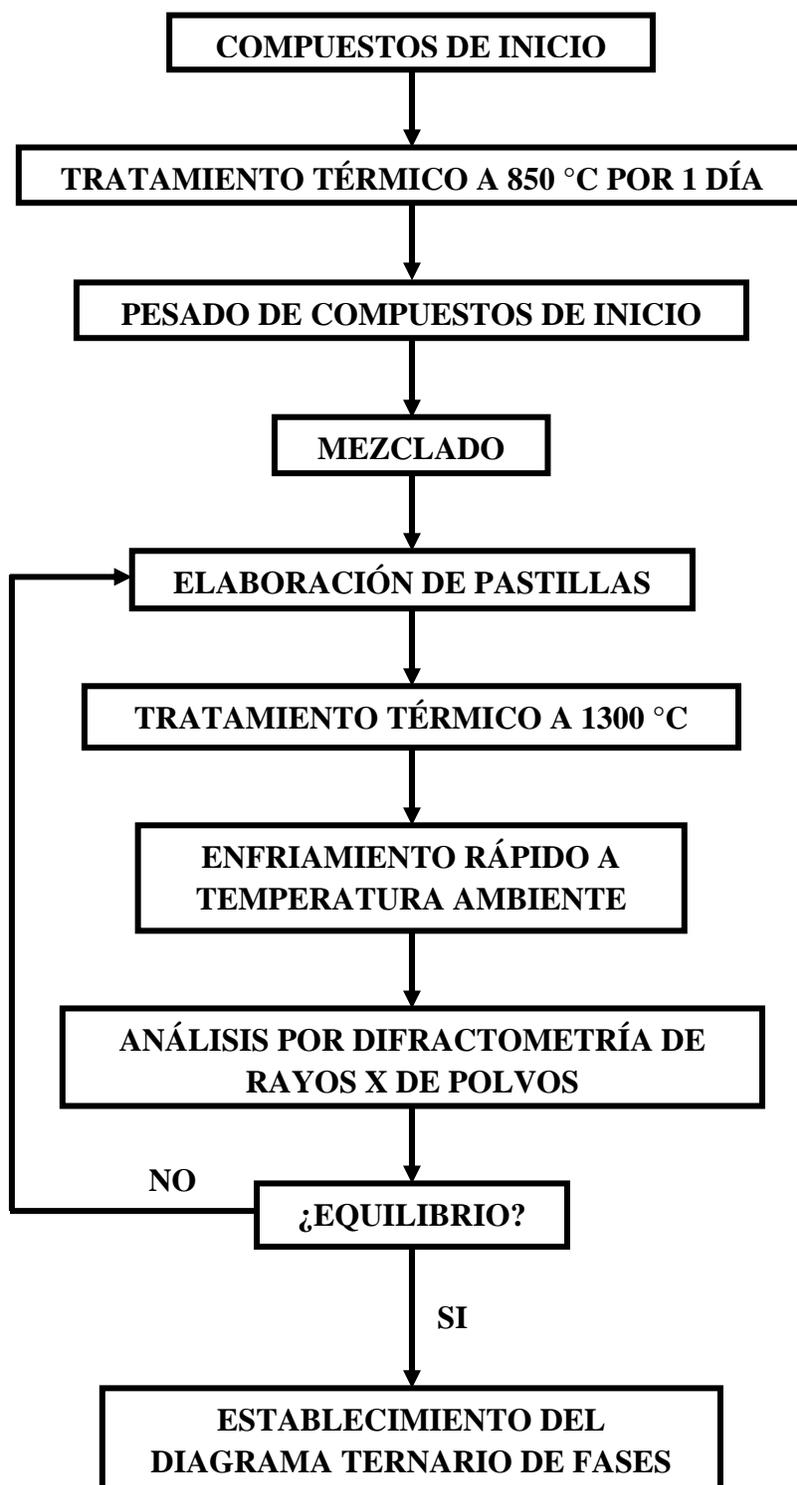


Figura 1.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

Tabla 1.1. Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.

Mezcla	Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
1	4:5:1	2+2	$\text{P}^*$ (ss) <sup>†</sup>
2	3:5:2	2+2	P (ss)
3	2:5:3	2+2	P (ss)
4	1:5:4	2+2+2	P (ss)
5	3:4:1	2+2	P (ss)
6	20:65:15	2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
7	1:0:1	2+2+2	Tipo C (ss)
8	1:1:1	2+2	P (ss), tipo C (ss)
9	6:2:2	2+2	Tipo C (ss)
10	1:2:2	2+2	P (ss), $\text{H}^{\S}$ (ss)
11	2:2:1	2+2	P (ss), tipo C (ss)
12	30:60:5	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , P (ss)
13	3:6:1	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ , P (ss)
14	1:6:3	2+2+3	P (ss), $\text{TiO}_2$
15	25:15:60	2+2+3	P (ss), H (ss)
16	5:1:4	2+2	Tipo C (ss)
17	2:1:1	2+2	Tipo C (ss), P (ss)
18	55:15:30	2+3+2+2	Tipo C (ss)
19	50:72:14	2+2	P (ss)
20	4:6:1	2+2	P (ss)
21	1:2:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$
22	6:4:0	2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , tipo C
23	45:55:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$
24	8:0:2	2+3	Tipo C (ss)
25	6:0:4	2+3	Tipo C (ss)
26	2:0:8	2+3	H (ss)
27	4:0:6	2+3+2	Tipo C (ss), H (ss)
28	2:4:4	2+3	P (ss), H (ss)
29	7:2:1	2+3+2	P (ss), Tipo C
30	0:1:2	2+3+2	H (ss), $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$
31	0:2:1	2+3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
32	30:55:15	3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
33	25:55:20	3+2+2	P (ss), $\text{TiO}_2$
34	20:55:25	3+2+2	P (ss)
35	15:55:30	3+2+2	P (ss)
36	10:55:35	3+2+2	P (ss)
37	70:25:5	2+3	Tipo C (ss), P (ss)

Tabla 1.1. Continuación.

Mezcla	Composición Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) Obtenida(s)
38	75:5:20	2+3	Tipo C (ss)
40	0:55:45	2+3	P (ss)
41	9:1:0	2+3	Tipo C, Sc <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
42	1:3:6	2+3	P (ss), H (ss)
43	85:10:5	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
44	0:45:55	2+3+2	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , H (ss)
45	35:13:52	2+2	Tipo C (ss), P (ss), H(ss)
46	2:1:2	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
47	5:8:1	2+3	Sc <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , P (ss)
48	40:55:5	2+3	Sc <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , P (ss)
49	1:1:8	2+3	H (ss)
50	7:9:4	2+3	Tipo C (ss), P (ss)
51	3:3:4	2+2	Tipo C (ss), P (ss), H(ss)
52	15:5:80	2+2	H (ss)
53	5:15:80	2+2	H (ss)
54	0:1:4	2+2	H (ss), Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
55	4:3:3	2+2	Tipo C (ss), P (ss)
56	33:57:10	2+2	P (ss)
57	0:1:9	2+2	H (ss)
58	33:55:12	2+2	P (ss)
59	30:58:12	2+2	P (ss), Sc <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , TiO <sub>2</sub>
60	45:45:10	2+2	P (ss), Tipo C
61	25:45:30	2+2	P (ss), H (ss)
62	10:45:45	2+2	P (ss), H (ss)
63	45:56:12	2+2	P (ss)
64	2:1:7	2	H (ss)
65	1:0:9	2	H (ss)
66	42:56:2	2	Sc <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , P (ss)
67	35:0:65	2	Tipo C (ss), H (ss)

\*: P significa una fase con estructura ortorrómbica tipo Pseudobroquita.

§: H significa una fase con estructura hexagonal tipo Hematita.

†: ss significa solución sólida.

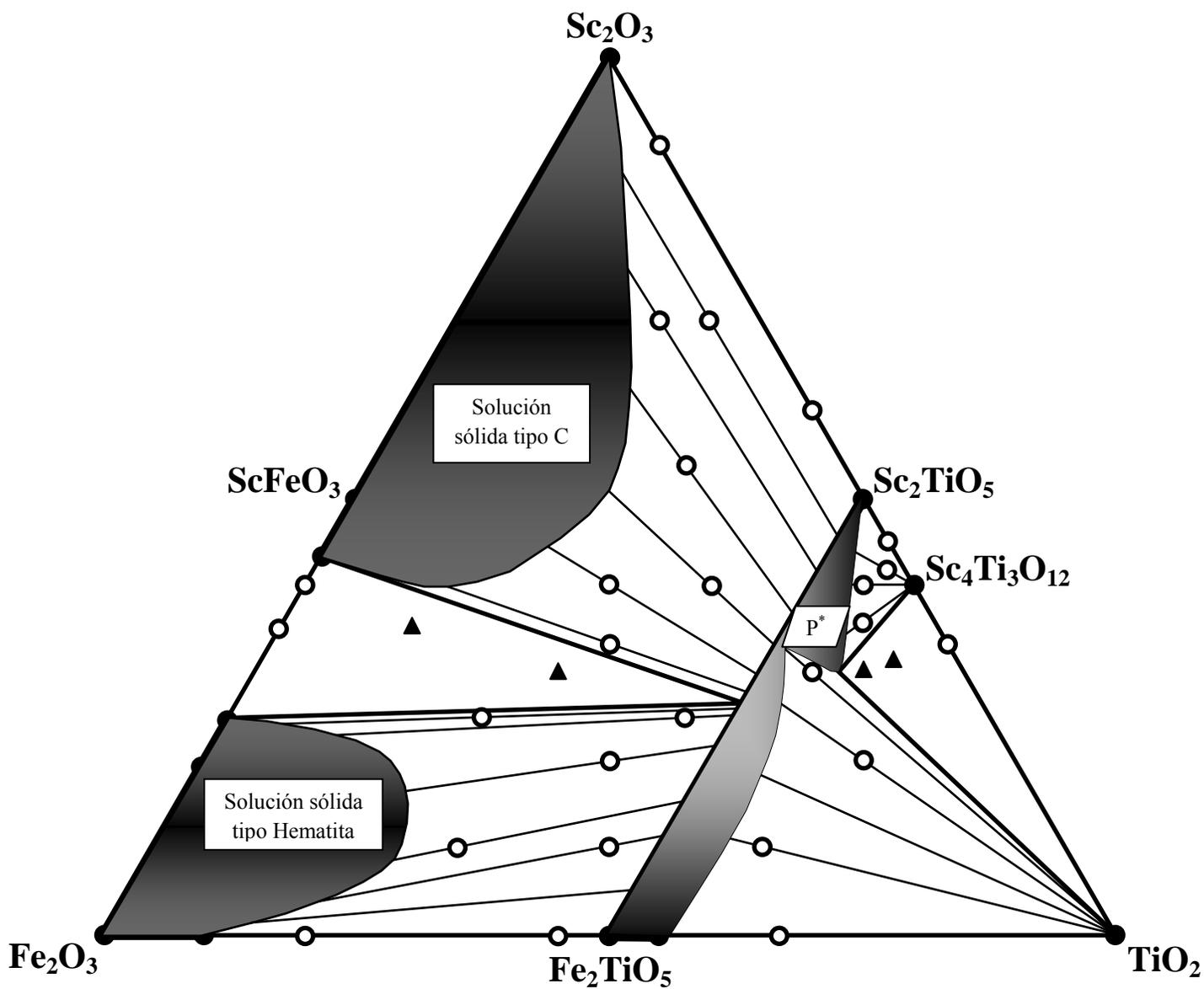


Figura 1.2. Relaciones de fase en el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  en aire.  
 ● : Una fase existe; ○ : dos fases coexisten; ▲ : tres fases coexisten.  
 $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  y  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  forman una solución sólida ternaria cuya área se extiende básicamente a lo largo del sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida ternaria con estructura hexagonal tipo Hematita.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida ternaria con estructura cúbica tipo C.

Brixner reportó la existencia de  $R_2Ti_2O_7$  (R: Sm-Lu, Y o Sc) con estructura cúbica tipo Pirocloro en este sistema a elevadas temperaturas. Para la síntesis de  $Sc_2Ti_2O_7$ , empleó altas presiones (20,000-40,000 psi) y sometió a temperaturas de 1200-1350 °C por 14 horas a una mezcla estequiométrica de  $Sc_2O_3:TiO_2=1:2$ , previamente calentada a 1050 °C por 10-14 horas [18]. En este trabajo no se obtuvo la fase  $Sc_2Ti_2O_7$ .

#### *El sistema $TiO_2-Fe_2O_3$ a 1300 °C*

En este sistema, únicamente la fase  $Fe_2TiO_5$  ( $a(\text{Å}) = 9.789(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 9.973(2)$ ,  $c(\text{Å}) = 3.7286(6)$ , g. e. *Bbmm*. No. 63) con estructura tipo Pseudobrokita es estable. Estos parámetros son muy similares a los reportados previamente (ICDD No. 41-1432,  $a(\text{Å}) = 9.7965$ ,  $b(\text{Å}) = 9.9805$  y  $c(\text{Å}) = 3.7301$ ). Nosotros calentamos una mezcla de  $TiO_2:Fe_2O_3=55:45$  (no. 40) a 1300 °C por 2+3 días y obtuvimos una fase con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita con parámetros de celda  $a(\text{Å}) = 9.7829(9)$ ,  $b(\text{Å}) = 9.9804(9)$ ,  $c(\text{Å}) = 3.7355(6)$ . Comparando estos parámetros de red con aquellos de la fase  $Fe_2TiO_5$  (obtenida a partir de una mezcla  $TiO_2:Fe_2O_3=1:1$ ) y tomando en cuenta que el radio iónico de Ti(IV) con número de coordinación (N.C.) 6 ( $0.605 \text{ Å}$ ) es similar al de Fe(III) (N.C. = 6,  $0.645 \text{ Å}$ ) [19], nosotros concluimos que a 1300 °C  $TiO_2$  se disuelve 18.34 % en  $Fe_2TiO_5$  para formar una solución sólida  $Fe_{2-2x}Ti_{1+2x}O_5$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ), a lo largo del sistema pseudobinario  $Fe_2TiO_5-TiO_2$ .

$Fe_2O_3$  también forma una solución sólida  $Fe_{2-2x}Ti_{2x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.053$ ). Los parámetros de red de este compuesto límite son  $a(\text{Å}) = 5.0367 (7)$  y  $c(\text{Å}) = 13.772 (2)$ , los cuales son mayores que los de  $Fe_2O_3$  puro ( $a(\text{Å}) = 5.0355 (8)$  y  $c(\text{Å}) = 13.749 (2)$ ). Nosotros concluimos que los cationes Ti(IV) están sustituyendo a Fe(III) en los sitios octaédricos de la estructura hexagonal tipo Hematita.

#### *El sistema $Sc_2O_3-Fe_2O_3$ a 1300 °C*

En este sistema binario se encontraron dos soluciones sólidas terminales con las siguientes características:  $Sc_2O_3$  forma una solución sólida de fórmula,  $Sc_{2-2x}Fe_{2x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ) con estructura cúbica tipo C. Los parámetros de red de algunos compuestos de esta solución sólida fueron calculados y se encontró que satisfacen la ley de Vegard, la cual establece que si los parámetros de red de una solución sólida varían de manera lineal con la composición, se puede concluir que el único factor que está operando en dicha variación es el tamaño de los radios

iónicos. La gráfica se presenta en la figura 1.3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forma una solución sólida de fórmula,  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ), manteniendo la estructura hexagonal tipo Hematita.

#### *El sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $1300^\circ\text{C}$*

En este sistema ternario no se encontró ninguna nueva fase ternaria, sin embargo, se presentaron soluciones sólidas extendidas con las siguientes estructuras cristalinas: hexagonal tipo Hematita, ortorrómbica tipo Pseudobrokita y cúbica tipo C. Los límites de solubilidad para todos los casos se obtuvieron a partir de los parámetros de red y con ayuda del método paramétrico.

En la figura 1.2 se presenta el diagrama de fases para el sistema ternario  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $1300^\circ\text{C}$  en aire. En ella se puede apreciar que los compuestos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  forman soluciones sólidas que se extienden en un área del sistema ternario.

En el sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5$  -  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  se presenta una solución sólida de fórmula,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) con estructura ortorrómbica tipo Pseudobrokita. Esta solución sólida ha sido reportada previamente por Ito [20], confirmándose en este trabajo sus resultados. Los parámetros de red de este compuesto satisfacen la ley de Vegard (ver figura 1.4).

En el sistema ternario existen cuatro regiones en las cuales coexisten dos fases: (1) tipo C (ss) y Pseudobrokita (ss); (2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ss) y Pseudobrokita (ss); (3)  $\text{TiO}_2$  y Pseudobrokita (ss); y (4)  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y Pseudobrokita (ss), tal y como se muestra en la figura 1.2. En este sistema ternario también se tienen dos subáreas donde coexisten tres fases: en la primera coexisten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ss),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ss) y Pseudobrokita (ss); y en la segunda coexisten  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y Pseudobrokita (ss).

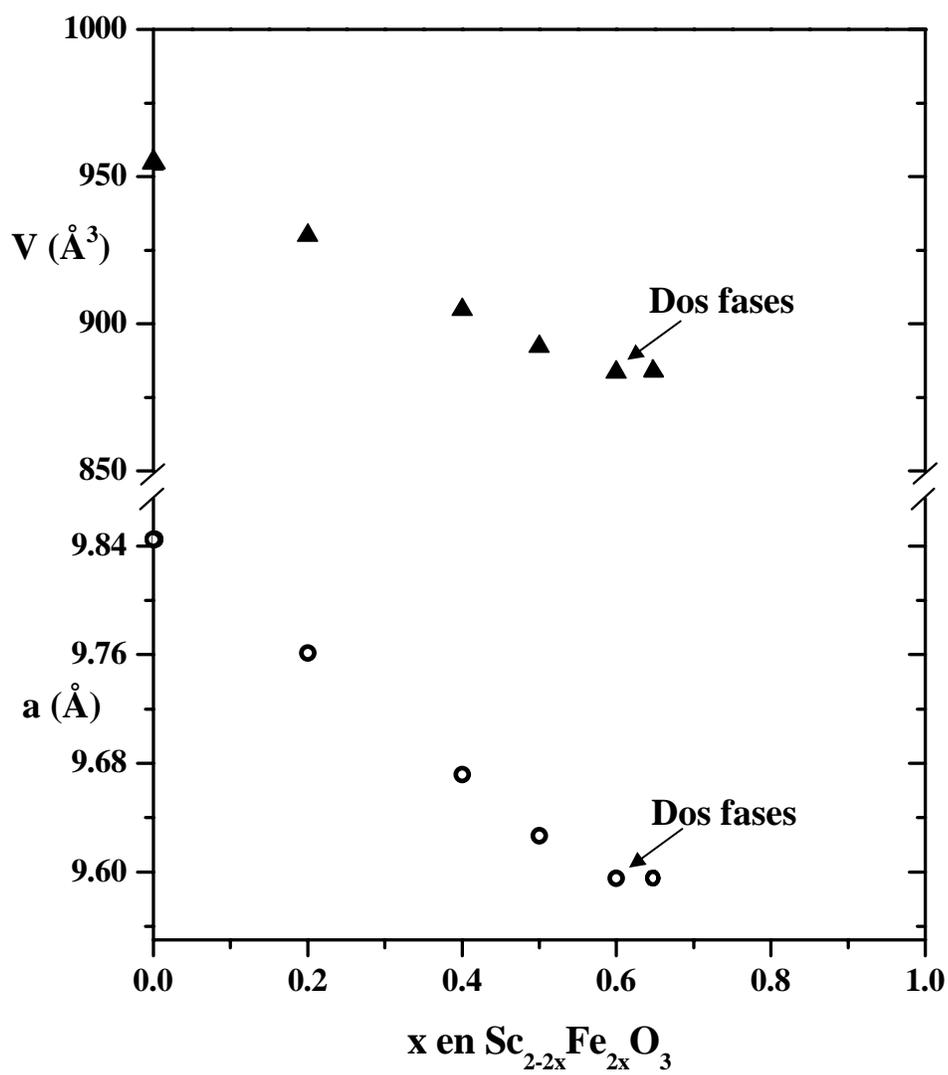


Figura 1.3. Variación de los parámetros de red de  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  con respecto a la composición.

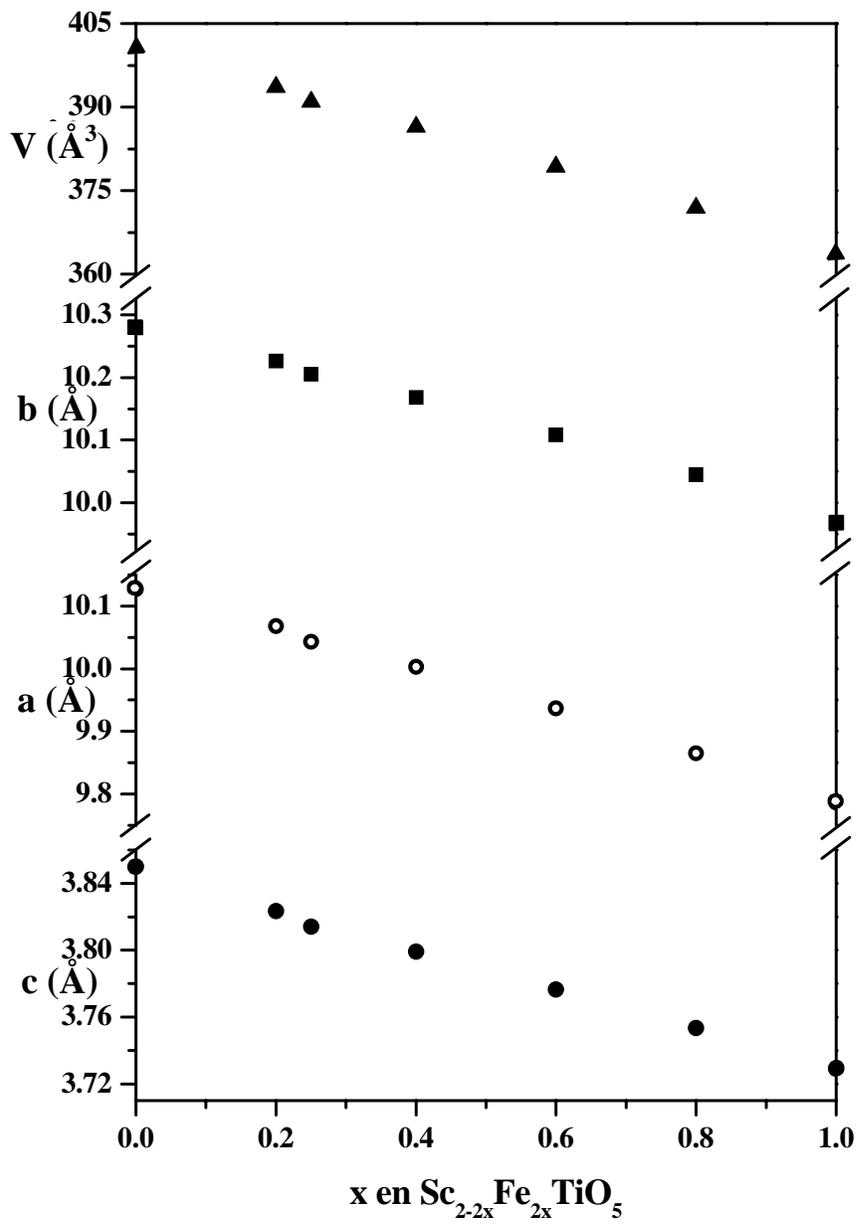


Figura 1.4. Variación de los parámetros de red de de  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  con respecto a la composición.

### 1.2.2 Conclusiones

Se establecieron las relaciones de fase para el sistema  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1300 °C en aire, mediante el método de enfriamiento rápido y la técnica de difracción de rayos X de polvos.

En el sistema binario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se halló una solución sólida de fórmula,  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.57$ ) con estructura cúbica tipo C y una solución sólida de fórmula,  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ), con estructura tipo Hematita. Ambas soluciones satisfacen la ley de Vegard.

En el sistema pseudobinario  $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ , se encontró una solución sólida de fórmula  $\text{Sc}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) la cual cumple con la ley de Vegard.

No se encontraron nuevos compuestos en el sistema ternario, sin embargo se encontraron una serie de soluciones sólidas con estructuras cristalinas interesantes como son: estructura cúbica tipo C, estructura hexagonal tipo Hematita y estructura ortorrómbica tipo Pseudobroquita.