

Tema 2. Métodos de preparación de materiales cerámicos

¿Qué técnicas se utilizan para la preparación de materiales cerámicos ?

Se dispone de una amplia variedad de métodos o técnicas de preparación de sólidos.

El método empleado en cada caso específico depende en gran medida de la forma en la que deseamos el producto, como monocristal, polvo (particulado), pieza densificada, película, etc.

Una clasificación de los métodos de elaboración puede basarse en :

el tipo de reacción

la dimensionalidad del material resultante

el estado termodinámico

el estado cristalino

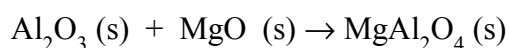
la fuerza impulsora de la reacción y los mecanismos de cristalización y difusión

Arbitrariamente, desarrollaremos en este tema los siguientes puntos: reacciones en estado sólido, métodos de temperatura baja y alta, y, finalmente, métodos de presión alta y baja

Métodos de reacciones en estado sólido

Es la técnica más importante en la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos) sólidos

Termodinámica y cinética de la reacción en la formación de la espinela de aluminato de magnesio



La Termodinámica es favorable, pero la reacción no es completa hasta después de someter la mezcla durante varios días a 1500 °C

¡Existen dificultades de orden cinético !

Estas surgen en las diferencias estructurales entre los reactivos y productos de la reacción anterior

MgO y MgAl_2O_4 tienen una disposición de aniones óxido de empaquetamiento cúbico compacto.

Al_2O_3 presenta un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado de aniones óxido.

El catión Al^{+3} ocupa huecos octaédricos []^{VI} en Al_2O_3 y MgAl_2O_4 .

El catión Mg^{+2} ocupa posiciones []^{VI} en MgO y ()^{IV} en MgAl_2O_4 .

Los cambios estructurales desde los reactivos a los productos implica que únicamente se produzcan a temperaturas altas

¡Las reacciones en estado sólido solo se llevan a cabo a temperaturas altas !

¿Como se produce esta reacción ?

Consideremos la reacción entre monocristales de Al_2O_3 y MgO compartiendo una cara

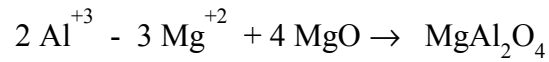
Etapas en la evolución de estos procesos

Nucleación : dependiente de la magnitud de la reorganización estructural

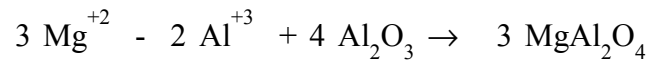
Crecimiento : dependiente de la difusión de las especies químicas

Las reacciones en las interfases se pueden representar por

a) interfase MgO/MgAl₂O₄:



b) interfase MgAl₂O₄/Al₂O₃:



En definitiva, factores determinantes en la velocidad de reacción entre sólidos son

las áreas de contacto entre sólidos y por tanto las áreas superficiales.

la velocidad de nucleación de la fase producto.

las velocidades de difusión de los iones a través de las fases y especialmente a través de la fase producto.

Importancia de las áreas superficiales de los sólidos reaccionantes

Como varia el área superficial disponible con el tamaño de partícula

Supongamos un cubo de MgO de 1 cm de lado(l) y de peso 3.58 g (la densidad del MgO es 3.58 g/cm³)

La reducción del tamaño del cubo respecto del inicial (del tamaño de partícula) origina un incremento de área superficial

Para $l=1$ cm el área total de la superficie es $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, si disminuimos l a 10 micras (10^{-5} m) el área aumenta a $6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$. Una posterior reducción de las partículas cubos a $l=100$ Å (10^{-6} cm), el área total de la superficie se incrementará a $6 \cdot 10^2 \text{ m}^2$

Área superficial y área de contacto

Algunas consideraciones al utilizar esta técnica de preparación

Reactivos a utilizar

Tratamiento previo de reactivos higroscópicos

Reactivos lo más finos posibles

Reactivos alternativos que originan el requerido in situ

Conocimiento de los reactivos utilizados en estudios cuantitativos

Mezclado

Para muestras pequeñas ($<20 \mu\text{m}$), mortero y mano

Para cantidades grandes de muestras, dispositivos mecánicos tales como molinos de bolas, mezcladoras, etc

Tipos de reactores (contenedores)

Reactores inertes a los reactivos

Otros reactores metálicos a bajas temperaturas

Materiales inorgánicos refractarios basados en alumina, zircona estabilizada, etc

Tratamiento térmico

Dependencia de la forma en que se presentan los reactivos y su reactividad

Binomio temperatura y tiempo

Aumento de la velocidad de reacción mediante incremento de la temperatura

Estabilización de estados de oxidación de cationes mediante atmosferas controladas

Análisis de los productos de reacción

Difracción de polvo de rayos X

Microscopía óptica y electrónica

Técnicas analíticas adicionales

¿Qué dificulta las reacciones en estado sólido mediante el método cerámico ?

En general las distancias de difusión son grandes, superiores a 10^5 \AA ($\cong 10 \text{ \mu m}$)

Una solución es la disminución de las distancias de difusión por reducción del tamaño de partícula

Técnicas que optimizan la reactividad en estado sólido

En estas técnicas se trata de

a) disgregar una mezcla íntima (disolución real) de los reactivos, en pequeñas porciones (gotas)

b) eliminar el disolvente mediante distintas técnicas de secado

Secado por pulverizado

La evaporación de una solución de varias sales disueltas producirá una mezcla de sales no homogénea (cristalización selectiva en función de la diferente solubilidad)

La homogeneidad química alcanzada será mínima

¿Como podemos incrementar la homogeneidad química de la disolución inicial ?

Disgregación de la solución inicial en pequeñas gotas de 10 a 20 μm

El secado de las gotas permite la precipitación de partículas sólidas esféricas

Ventajas de la técnica :control estequiométrico y alta pureza

Una variante de la técnica es la codescomposición

Secado por congelación

Las etapas de la técnica son idénticas a la anterior técnica

Se diferencian en que la eliminación del disolvente se realiza en este caso por sublimación

Ventajas de la técnica similares a la anterior

Métodos de preparación a temperatura baja

Método de los precursores

Concepto de precursor

Homogeneidad química alcanzada

Técnica experimental para la preparación de ferritas a partir de precursores oxalato

Dificultades en la aplicación de esta técnica

Limitaciones en la aplicación de la técnica

Otros tipos de precursores

Cristalización de soluciones, geles y vidrios

Diferencia con la técnica de precursores

Posibilidad de preparación de fases metaestables con interesantes propiedades

Cristalización de soluciones y geles

Procedimiento experimental en la cristalización de soluciones

Fases que pueden prepararse por cristalización directa

Procedimiento experimental para la preparación de geles

Tipos de geles en función de su naturaleza

geles coloidales y geles poliméricos

Fases que pueden prepararse a partir de geles

¡ Las técnicas sol-gel son favorables para preparar materiales en forma de película, por ejemplo como recubrimientos de otros materiales !

Cristalización de vidrios

Se prepara un vidrio por fusión y posterior enfriamiento a baja temperatura

Mediante posterior tratamiento térmico controlado a baja temperatura se pueden cristalizar parcialmente determinadas fases cristalinas

Mediante esta técnica se preparan los materiales vitrocerámicos, destacables por sus propiedades mecánicas y térmicas

Las dificultades en la utilización de esta técnica radican en la preparación del vidrio de partida

Reacciones de intercalación e intercambio iónico

Modificación de estructura y composición de una fase cristalina insertando o intercambiando especies químicas

Se requiere que la fase (el material) huésped presente unas características estructurales favorables

La estructura debe ser abierta, para permitir la difusión de átomos o iones extraños en ambas direcciones

Interés de estos materiales : caso de las **zeolitas**

Ejemplos de compuestos de intercalación: grafito y TiS_2

¡ Los compuestos de intercalación se obtienen a partir de fases con estructura en capas !

Estructura, enlace y propiedades del grafito

Método experimental de preparación del bronce KC_8 . Compuestos intermedios

Estructura y propiedades del KC_8

Método experimental de preparación del compuesto Li_xTiS_2

Estructura y propiedades del Li_xTiS_2

Otras especies químicas que pueden ser intercaladas en TiS_2

Ejemplos de reacciones de intercambio iónico

¡La estructura de la fase anfitriona consiste en una disposición aniónica con capas abiertas o canales interconectados !

Estructura y propiedades de la β -alúmina

Tipos de especies que se pueden introducir en la estructura

Procedimiento experimental para realizar el intercambio iónico

Factores que gobiernan las reacciones de intercambio iónico:
termodinámicos y cinéticos

Síntesis de nuevas fases metaestables mediante la denominada “Química suave”

Relación estructural entre la fase precursor y el producto de reacción

Importancia de esta técnica en la preparación de fases metaestables

Método experimental de preparación del $\text{TiO}_2(\text{B})$ a partir de la hidrólisis de la fase precursora $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

Diferenciación estructural entre $\text{TiO}_2(\text{B})$, anatasa, rutilo y brokita

Métodos de reducción electroquímica

La técnica se basa en la electrolisis de un fundido conteniendo un óxido metálico y una mezcla de punto de fusión bajo conteniendo un borato (fosfato, carbonato,..) y un haluro alcalinos

La cuba electrolítica y los electrodos deben ser inertes a la reacción

Ejemplos de fases obtenidas por métodos electroquímicos : CaTi_2O_4 , FeV_2O_4 ,..

Interés de esta técnica en la preparación de nuevos compuestos y en mejorar la calidad de los monocristales

Métodos de preparación a temperatura alta

Son técnicas utilizadas fundamentalmente en la purificación y crecimiento de monocristales

Entre las diferentes técnicas utilizadas destaca el **método de Czochralski**

En esta técnica un cristal pequeño actúa como germen de cristalización en un fundido de composición adecuada

Se han obtenido **monocristales** de cuarzo en forma de lingote de **18 Kg de peso** (10 cm de diametro x 90 cm de longitud)

Métodos de preparación a presión baja

Método de transporte en fase vapor

El procedimiento experimental consiste en un tubo cerrado que contiene los reactivos, en uno de los extremos, en una atmosfera de un agente de transporte gaseoso. El tubo esta situado en un horno con un gradiente de temperaturas de alrededor de 50 °C entre los extremos

La técnica se fundamenta en la reversibilidad del equilibrio de formación del compuesto entre uno de los reactivos A(s) y el agente de transporte B(g) para formar el compuesto AB(g)

La reacción $A(s) + B(g) \leftrightarrow AB(g)$ tiene una constante de equilibrio, K, dependiente de T

Hay un gradiente de concentraciones de la fase AB(g) a lo largo del tubo que es **la fuerza impulsora del transporte mediante difusión gaseosa**

La técnica se ha utilizado en :

Preparación de materiales binarios nuevos, como Ca_2SnO_4

Purificación de compuestos

Crecimiento de monocristales

Métodos de preparación a presión elevada

Estas técnicas son interesantes tecnológicamente, tanto en la síntesis de nuevos materiales como en el crecimiento de monocristales

Desde el punto de vista científico permite conocer el efecto de la variable presión sobre las estructuras y propiedades de los sólidos

Método hidrotermal

¿En que se basa esta técnica ?

Utiliza agua a presión y a temperaturas por encima del punto de ebullición normal para acelerar las reacciones entre sólidos

¿Qué funciones tiene el agua ?

El agua tanto líquido como vapor sirve como medio de transmisión de presión

Solubilización de alguno e incluso todos los reactivos en el agua a presión

¡Las reacciones tendrán lugar en fase líquida y/o vapor o al menos estas fases favorecerán la reacción !

Procedimiento experimental. Cálculo de la presión alcanzada en la bomba

Aplicaciones en

Síntesis de nuevas fases :silicatos cálcicos hidratados

Crecimiento de monocristales : cuarzo, rubí,...

Métodos con presión elevada en seco

¿En que se basa esta técnica ?

En la aplicación de presiones estáticas de varios cientos de kilobares, tanto a temperatura ambiente como a temperatura alta

Los intervalos de presión y temperatura se pueden extender utilizando ondas de choque (mediante explosiones)

¿Como se procede experimentalmente ?

Comprimiendo efectivamente la muestra entre dos pistones, uno fijo y el otro conectado a un gato hidráulico. El dispositivo puede contener hasta cuatro pistones

Aplicaciones en la preparación de

Fases polimórficas en las que los cationes presentan números de coordinación inusualmente altos, Si^{+4} en coordinación octaédrica

Fases conteniendo iones en estados de oxidación no usuales, Cr^{+4} , Cr^{+5} , Ni^{+3} ,

Síntesis de diamantes a partir de grafito

Palabras clave y conceptos

Reacción en estado sólido : Son reacciones en las que al menos interviene un sólido. Es decir pueden ser reacciones sólido-sólido, sólido-liquído o sólido-gas.

Termodinámica de la reacción en estado sólido : Permite predecir la espontaneidad de la reacción a partir de las funciones termodinámicas.

Cinética de la reacción en estado sólido : Término que hace referencia a la velocidad de reacción, es decir a la velocidad de formación del producto de reacción. La velocidad de reacción es función del mecanismo de reacción y concretamente de la etapa más lenta.

Nucleación : Etapa inicial en una reacción, en general en una transformación de fase, que se detecta por la formación de partículas pequeñas (núcleos) de una nueva fase capaz de crecer.

Crecimiento : Segunda etapa en una reacción, en general en una transformación de fase, en la que se incrementa el tamaño de los núcleos. La reacción (o transformación) es completa si el crecimiento de estas nuevas partículas llega hasta alcanzar el equilibrio.

Transformación de fase : Alteraciones en el número y/o carácter de las fases. Pueden distinguirse varios casos de transformaciones : i) aquellas que son simples difusiones, no cambiando ni el número ni la composición de las fases presentes ; ii) otras que dependen de la difusión habiendo alteración en la composición de las fases y, a veces, en el número de fases ; iii) sin difusión formándose fases metaestables.

Difusión : Proceso que se lleva a cabo por la generación y movimiento de vacantes y que implica un transporte de materia. Puede incluir solo una especie atómica (autodifusión) o más de un tipo de átomos (difusión de soluto). En este último caso la difusión producirá movimiento de átomos desde una región con alta concentración de

soluto en el material a otra de concentración baja, eliminando el gradiente de concentración.

Tamaño crítico de los núcleos : Es el tamaño mínimo que deben alcanzar los núcleos para ser estables y poder crecer.

Grano : Cristal individual en un material policristalino.

Tamaño de grano : Diametro medio de grano determinado en una sección al azar.

Secado por pulverización : Técnica de preparación de materiales en la que para mantener la homogeneidad de la disolución al vaporizar el disolvente se procede disgregando la disolución en pequeñas gotas para minimizar el volumen sobre el que se puede producir segregación y secando rapidamente dichas gotas.

Secado por congelación : Técnica de preparación en la que el disolvente en las gotas previamente formadas se elimina mediante sublimación

Precursor : Compuesto monofásico que se utiliza como material de partida para la síntesis de productos y que contiene las especies químicas en las proporciones necesarias.

Cristalización : Proceso en el que en una disolución o fase amorfa aparecen cristales.

Velocidad de cristalización : Es la velocidad a la que se produce la formación de cristales y depende de dos etapas, la nucleación y el crecimiento

Saturación : Se dice que una disolución esta saturada cuando el contenido de soluto es superior al límite de solubilidad.

Sol-gel : Tipos de procesos en diferentes áreas de química y desarrollo de materiales.

Sol : Suspensión o dispersión de partículas coloidales dispersas.

Sistemas coloidales : Aquellos que contienen una fase dispersa con al menos una dimensión entre 1 nm y 1 μm en un medio de dispersión. Para soles las dimensiones coloidales se refieren a diametro de partículas.

Gel : Sólido coloidal o polimérico que contiene un componente fluido y tiene una estructura interna, estando los componentes sólido y fluido altamente dispersos.

Geles coloidales : Aquellos en los que la formación del gel viene determinada por efectos electrostáticos o estéricos en la solución precursora o sol.

Geles poliméricos : Aquellos en los que la formación del gel es controlada por las velocidades relativas y grado de avance de las reacciones químicas que se producen, concretamente hidrolisis y polimerización.

Transporte en fase vapor : Método de preparación de materiales en el que interviene un agente de transporte gaseoso y que se realiza en un tubo cerrado, en el que existe un gradiente de temperatura de unos 50 °C a lo largo del tubo.

Reacción de intercalación : Aquellas reacciones que permiten insertar o introducir átomos o iones adicionales en la estructura.

Reacciones de intercambio iónico : Reacciones que permiten sustituir iones en una estructura por otros procedentes de una disolución acuosa o de un fundido.

Química suave : Técnica de preparación de fases metaestables mediante tratamientos térmicos a temperaturas muy bajas de un precursor preparado mediante reacciones químicas, estando la estructura del precursor relacionada con la del producto a obtener.

Fase metaestable : Estado de no equilibrio que persiste durante largo tiempo.

Técnicas electroquímicas de síntesis : Técnica mediante la cual una mezcla de componentes fundidos se someten a electrolisis para obtener el producto como fase cristalina.

Métodos hidrotermales de preparación : Métodos que utilizan agua a presión y a temperaturas por encima de su punto de ebullición normal como medio de acelerar las reacciones en estado sólido.

Temperatura crítica del agua : Es la temperatura (374 °C) por debajo de la cual pueden coexistir dos fases fluidas, esto es líquido y vapor. A temperaturas superiores solo puede existir una fase fluida, el agua supercrítica.

Métodos de presión en síntesis : Técnicas de preparación en la que se utiliza el efecto de la presión estática o dinámica de varios cientos de kilobares, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, para la síntesis de fases.