

Tema 3. Técnicas de caracterización de materiales cerámicos

¿Qué técnicas físicas de caracterización estructural se utilizan en los materiales cerámicos ?

En general, los materiales cerámicos contienen una o más fases cristalinas y una o más fases vítreas

Excepto los materiales vítreos (amorfo o no cristalinos) que están constituidos por una o más fases vítreas

¡La estructura de los materiales determina las propiedades, por tanto es muy importante conocer la estructura de los materiales cerámicos !

El término estructura es mucho más amplio que la denominada estructura cristalina

Contiene aspectos del material tales como :

la forma en que se encuentra, monocristalino o policristalino

los defectos cristalinos presentes

las impurezas presentes

la estructura de la superficie

Las técnicas físicas que se utilizan para una completa caracterización de materiales cerámicos pueden clasificarse en :

de difracción

microscópicas

espectroscópicas

Además, otras técnicas como análisis térmico, medidas magnéticas y basados en otras propiedades físicas pueden proporcionar información valiosa

En general, dos tipos de técnicas concretas son fundamentales en la caracterización de los materiales cerámicos

difracción de polvo de rayos X

microscopía electrónica

En este tema, por tanto trataremos los fundamentos de ambas técnicas y además discutiremos las bases de la caracterización basada en las propiedades térmicas de los materiales, el denominado **análisis térmico**

Por el contrario las técnicas físicas de caracterización de materiales vítreos, o incluso de fases vítreas incluidas en materiales cerámicos, son las espectroscópicas

¿En qué consiste la difracción de rayos X ?

El experimento consiste en irradiar una muestra sólida con radiación X y detectar los rayos X difractados

En función de la naturaleza de la muestra (monocristalina o policristalina), del tipo de radiación (monocromática o policromática) y del tipo de detector surgen las diferentes técnicas de difracción

Las diferentes técnicas nos permitirán conocer desde la estructura cristalina de un monocristal hasta las tensiones de partículas nanométricas en muestras policristalinas

En este curso vamos a tratar con cierto detalle la difracción de polvo de rayos X, por su importancia en la determinación de las características de las fases cristalinas que constituyen los productos cerámicos

Difracción de polvo de rayos X

En esta técnica un haz de rayos X monocromático incide sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene los cristales (granos) dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones, detectándose los rayos X difractados mediante una película fotográfica (métodos de Debye-Scherrer y Guinier) o contador de radiación (método del difractómetro)

Rayos X y su generación

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m)

Se generan al incidir electrones acelerados, originados en un filamento (cátodo) sobre un metal (ánodo)

La radiación X originada tiene dos componentes

Radiación blanca, policromática

Radiaciones características, monocromáticas

Radiación característica, K_{α} y K_{β} del ánodo de Cu (cobre)

componentes de K_{α} del espectro característico, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$

Longitudes de onda de diferentes ánodos, como (Cr), hierro (Fe), molibdeno (Mo) y plata (Ag)

¡En los experimentos de difracción de polvo de rayos X se utilizan radiaciones monocromáticas $K_{\alpha i}$

Difracción de rayos X en cristales. Ley de Bragg

El modelo utilizado por Bragg es considerar los cristales como formados por capas o planos actuando como espejos semitransparentes

Algunos de los rayos X son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, siendo el resto transmitido para ser reflejados por subsiguientes planos

Condición para que los rayos difractados estén en fase y la interferencia sea constructiva

La diferencia de camino recorrido por los diferentes rayos incidiendo a un ángulo determinado debe ser un número entero de longitudes de onda.

La relación entre la distancia reticular del conjunto de planos (distancia entre los planos), el ángulo de difracción (ángulo de incidencia o reflexión) y λ de la radiación incidente es

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta, \text{ denominada Ley de Bragg}$$

La ley de Bragg permite obtener las condiciones de difracción para un cristal

aunque las hipótesis para su deducción no sean correctas

¿Qué métodos se utilizan para detectar el haz difractado ?

El único requerimiento para la difracción es que los planos de red (con distancia reticular d) formen un ángulo θ con la radiación X incidente

Para cualquier conjunto de planos de red la radiación difractada por la muestra de polvo conteniendo cristales en todas las posibles orientaciones forma la superficie de un cono

Si θ es el ángulo de Bragg, el ángulo entre rayos difractados y no difractados (transmitidos) es 2θ y el ángulo del cono es 4θ

¡Cada conjunto de planos generará su propio cono de difracción!

En función del método de detección del cono de difracción surgen los dos tipos de técnicas de difracción de rayos X

Método de Debye-Scherrer

La detección de los conos de difracción se realiza con una tira de película fotográfica que se coloca rodeando a la muestra

Cada cono intersecta la película como dos pequeños arcos que son simétricos respecto a los orificios de entrada y salida del haz incidente

La relación que permite obtener los espaciados (d) para cada difracción es $S/2\pi R = 4\theta/360$, siendo S la separación entre los pares de los correspondientes arcos y R el radio de la cámara

La principal desventaja de estas cámaras de difracción es la poca resolución

Actualmente se utiliza el método de Guinier, sustituyendo al de Debye-Scherrer, alcanzando muy buena resolución de líneas en tiempos pequeños

Difractometría

En este caso la radiación difractada se detecta con un detector (contador de centelleo o contador Geiger) conectado a un ordenador

El experimento consiste en colocar la muestra en el centro de lo que se denomina **círculo difractométrico**, estando la fuente de rayos X fija en un punto de la circunferencia y el detector moviéndose alrededor de la circunferencia

La muestra gira a una velocidad angular constante θ/min y el detector a una velocidad de $2\theta/\text{min}$

La razón radica, como en general en los métodos de polvo, en que el ángulo formado por el haz incidente y difractado es 2θ (siendo θ el ángulo de Bragg)

Se obtiene un registro de la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ formado entre el rayo difractado y el no difractado (incidente)

Usualmente el intervalo de 2θ de 10° a 80° es suficiente para obtener un patrón de polvo

Se utiliza un haz de rayos X convergente, lo que implica una dramática mejora de la resolución y reducción del tiempo del experimento

¿Cómo se pueden enfocar o converger rayos X?

No se pueden utilizar lentes ópticas

Se hace uso de las propiedades del círculo

Los ángulos incluidos en la circunferencia correspondientes al mismo arco son iguales

El principio del método de enfoque es disponer la fuente de rayos, la muestra y el detector sobre la circunferencia de un círculo denominado **círculo de enfoque**

Este círculo es de tamaño variable disminuyendo cuando el ángulo de Bragg aumenta

¿Cómo se preparan las muestras?

Como delgadas capas de polvo fino (partículas entre 1 y $10\ \mu\text{m}$) espolvoreadas sobre un porta de vidrio untado con vaselina, o

Como laminas delgadas de polvo prensadas

Es muy importante conseguir una muestra que contenga los cristales orientados al azar, evitando orientaciones preferenciales

Aplicaciones de la difracción de polvo de rayos X

Un patrón de polvo presenta tres características que pueden medirse cuantitativamente, en orden decreciente de importancia

Posición de las líneas 2θ , lo que permitirá obtener espaciados d

Intensidad relativa de las líneas

Perfil de picos

En función del tipo de aplicación se requiere un mayor control del experimento de difracción

Identificación cualitativa de la(s) fase(s) presentes en un material mono o polifásico

Cada fase (sustancia cristalina) tiene su propio patrón de polvo característico que puede utilizarse para su identificación

Los patrones de referencia se encuentran acumulados en una base de datos de patrones de difracción de polvo.

La sección inorgánica de la base contendrá más de 100.000 entradas

Pueden identificarse muestras polifásicas

Detectarse fases minoritarias

Otros usos de la difracción de polvo

Análisis cuantitativo de fases: Método del patrón interno

Refinamiento de los parámetros de celda unidad e indexación del patrón de polvo

Determinación de la estructura cristalina

Medida del tamaño de partícula

Orden de corto alcance en sólidos no cristalinos

Defectos en cristales y desorden

¿Qué técnicas microscópicas se utilizan en la caracterización de los materiales cerámicos ?

En la caracterización de un material es interesante examinarlo bajo aumento

Mediante las técnicas de microscopía óptica y/o microscopía electrónica

La microscopía óptica permite observar partículas de tamaños superiores a la longitud de onda de la luz (0.4 a 0.7 μm)

Para partículas submicrométricas es indispensable utilizar la microscopía electrónica

Tipos de instrumentos

En ambas técnicas se utilizan dos tipos

Transmisión, el haz de luz o electrones pasa a través de la muestra

Reflexión, el haz de luz o electrones es “reflejado” por la superficie de la muestra

Microscopía óptica

Se utilizan dos tipos de microscopios ópticos

Petrográficos o de luz polarizada

Metalúrgicos o de luz reflejada

Usos de la microscopía óptica

Identificación de fases, pureza y homogeneidad

Morfología y simetría de fases cristalinas

Microscopía electrónica

Estas técnicas proporcionan una amplia información estructural

En función de la técnica se pueden llegar a observar átomos individuales

Barrido (reflexión), permite observar hasta 100 nm

Transmisión, permite alcanzar el nivel atómico

Microscopía electrónica de barrido

Se producen varios efectos útiles en la interacción electrón-materia (muestra)

Electrones secundarios, permiten obtener imágenes topográficas

Electrones retrodispersados, permiten obtener imágenes composicionales

Rayos X, permiten obtener información analítica

Técnicas espectroscópicas

El principio básico de las técnicas espectroscópicas consiste en que los materiales cerámicos son capaces de absorber o emitir energía bajo ciertas condiciones

Los **espectros** que muestran los resultados experimentales se presentan en una gráfica de intensidad de la emisión o absorción en función de la energía

¡Las técnicas espectroscópicas complementan la información de obtenida mediante difracción !

Información sobre la estructura local.

Otras técnicas de caracterización basadas en las propiedades. Analisis térmico

El análisis térmico puede definirse como la medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura

¿Qué propiedades se utilizan en la práctica ?

Entalpía

Capacidad calorífica

Masa

Coefficiente de expansión térmica

¿Cuales son las principales técnicas de análisis térmico ?

Análisis termogravimétrico (ATG)

Análisis térmico diferencial (ATD)

Análisis termomecánico o dilatométrico

Análisis termogravimétrico (ATG)

En esta técnica se registra el cambio de peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo

Los resultados se presentan en un registro gráfico

Caso de la descomposición de un compuesto (fase) en una sola etapa

En condiciones de calentamiento dinámico la descomposición tiene lugar en un intervalo de temperaturas, de T_{inicial} a T_{final} , produciéndose un cambio de peso desde P_{inicial} a P_{final}

En ATG los pesos P_{inicial} y P_{final} y la diferencia de peso ΔP son propiedades fundamentales de la muestra y pueden utilizarse para cálculos cuantitativos

Sin embargo, las temperaturas T_{inicial} y T_{final} dependen de variables tales como

Velocidad de calentamiento

Naturaleza del sólido (tamaño de partícula)

Atmósfera en la que se encuentra la muestra (en el reactor)

Caso de la descomposición del CaCO_3

Análisis térmico diferencial (ATD)

En esta técnica se compara la temperatura de una muestra con la de un material inerte de referencia durante un cambio programado de temperatura

Cuando se produce un evento térmico en la muestra se origina una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia inerte (ΔT)

El dispositivo utilizado consiste en colocar la muestra y la referencia próximas en un horno que calienta o enfría a velocidad constante, colocando termopares idénticos en ambas y conectandolos entre si. Al mismo tiempo un tercer termopar controla la temperatura del horno

Los resultados se presentan en una representación gráfica de ΔT en función de la temperatura

¿Qué tipos de eventos (cambios) térmicos pueden producirse ?

Fusión

Descomposición

Cristalización

Cambio de estructura cristalina (cambio polimórfico)

¿Por qué se realiza el análisis diferencial, es decir se sigue la evolución de la muestra y la referencia ?

Se incrementa la sensibilidad, ya que un evento térmico en la muestra se traduce en un ΔT entre la muestra y la referencia, que se detecta mediante un voltaje neto de los termopares

Aplicaciones de ATD y ATG

ATD y ATG simultaneos.

Determinación de la riqueza del caolín.

Cambios reversibles e irreversibles durante el proceso de calentamiento

Ciclo de histéresis y factores de los que depende

Histéresis grande e irreversibilidad

Caso del vidrio

Análisis dilatométrico

En esta técnica se detecta el cambio de dimensiones lineales de la muestra en función de la temperatura

La aplicación más importante de esta técnica es la medida del coeficiente de expansión térmica

Palabras clave y conceptos

Técnicas de caracterización mediante difracción : Son técnicas en las que la radiación incidente es dispersada por los átomos o iones que actúan como fuentes secundarias. Se utilizan básicamente tres tipos de radiación, rayos X, electrones y neutrones.

Técnicas de caracterización microscópicas : Son técnicas que permiten obtener información estructural utilizando algún tipo de microscopio.

Técnicas de caracterización espectroscópicas : Se basan en la capacidad de los materiales en absorber o emitir energía bajo ciertas condiciones. Fundamentalmente proporcionan información estructural de corto alcance (local).

Radiación X : Son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda aproximada de 1 Å y que se encuentran en el espectro electromagnético entre los rayos γ y los ultravioleta. Se originan cuando partículas cargadas de alta energía, tales como electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de 30000 voltios, colisionan con la materia.

Espectro continuo : En la colisión de los electrones con la materia se produce una disminución de la velocidad o incluso son detenidos. Parte de esa energía es convertida en radiación electromagnética, la denominada radiación blanca (policromática) o espectro continuo, caracterizándose por presentar longitudes de onda superiores a un cierto valor límite.

Espectro característico : Los rayos X que se utilizan en casi todos los experimentos de difracción son radiación monocromática y su origen es la liberación de energía en forma de radiación X al producirse la transición de un electrón desde un orbital más externo a

un orbital interno, en el que se ha extraído un electrón al colisionar los electrones acelerados incidentes con la materia.

Difracción en cristales : Interferencia constructiva de un tipo de radiación que se dispersa en los átomos de un cristal.

Celda unidad : La unidad de repetición más pequeña que contiene la simetría completa de la estructura cristalina. La red en su conjunto puede considerarse generada mediante traslaciones de la celda unidad (paralelepípedo) en direcciones paralelas a sus aristas.

Ejes cristalográficos : Si tomamos como origen uno de sus vértices, la celda unidad queda precisamente descrita por las direcciones y los módulos de los vectores unitarios de traslación, a , b y c , los cuales definen los ejes cristalográficos.

Parámetros reticulares : Las longitudes a , b y c , y los ángulos α , β y γ de este sistema de ejes son los denominados parámetros de celda unidad o constantes reticulares.

Sistemas cristalinos : En función de las características específicas de simetría cualquier cristal puede ser adscrito a uno de los siete sistemas de ejes cristalográficos o sistemas cristalinos.

Planos reticulares : En una red cristalina pueden trazarse, en las más variadas direcciones, series de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, conteniendo cada uno de ellos sucesiones de puntos reticulares. Estos planos que colectivamente contienen todos los puntos de la red, se dice que son planos racionales o reales.

Índices de Miller : Los números h , k y l , que identifican la posición y la orientación del plano respecto a los ejes cristalográficos, escribiéndose con la notación $(h\ k\ l)$. Se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos.

Distancia interplanar : La distancia d entre dos planos consecutivos de una misma familia, se denomina distancia interplanar, o simplemente espaciado.

Ley de Bragg : La ecuación de Bragg expresa las condiciones limitantes sobre los ángulos a los que se producirá la reflexión (difracción).

Difracción de polvo de rayos X : Consiste en la realización del experimento de difracción sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene cristales dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones.

Difractometría de polvo : Es la técnica de difracción de polvo de rayos X que utiliza como detector un contador de radiación difractada. Este se dispone para barrer un ángulo de 2θ a una velocidad angular constante.

Fichero JCPDS : Contiene los patrones de difracción de polvo de las diferentes sustancias, referencia que puede utilizarse para su posterior identificación en un difractograma.

Microscopía óptica : Técnica que utiliza luz visible, blanca o monocromática, como radiación (fuente de luz). El límite de resolución es de alrededor de $1\ \mu\text{m}$.

Poder de resolución : Capacidad de revelar detalles en un objeto.

Microscopía electrónica de barrido : Utiliza electrones acelerados como fuente de radiación y la imagen se obtiene mediante barrido de un haz de electrones, procedentes de la fuente, que están enfocados sobre la superficie de la muestra. La resolución esta entre 0.01 y $10\ \mu\text{m}$

Microscopía electrónica de transmisión : Utiliza los electrones transmitidos para generar información estructural sobre la muestra. La resolución alcanza valores próximos al Å .

Microanálisis : Algunos microscopios electrónicos, tanto de barrido como de transmisión, tienen la característica adicional de suministrar el análisis elemental de la composición de la muestra. El fenómeno se basa en la identificación de la radiación X característica de los elementos que constituyen la muestra.

Análisis térmico : Puede definirse como la medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura.

Análisis térmico diferencial : Técnica que mide la diferencia de temperatura, ΔT , entre una muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura, detectando por tanto los cambios en el contenido calorífico.

Análisis termogravimétrico : Técnica que registra automáticamente el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o tiempo

Análisis termomecánico o dilatométrico : Técnica en la que se detecta el cambio en dimensiones lineales de la muestra en función de la temperatura.