

Bloque I.-Obtención y Conformado de Materiales cerámicos

Bibliografía:

- "Solid State Chemistry and Its Applications" A. R. West (Ed. Wiley) 1990
- "Solid State Chemistry: An introduction", L. Smart and E. Moore. 1992 (Cap. 8)
- "Materiales: Estructura,, propiedades y aplicaciones" J.A. de Saja Ed. Thomson

1.- Obtención de sólidos cerámicos cristalinos

1. Monocristales:

- Puros y libres de defectos
- Estructura modificada a priori: $\Rightarrow$ "Creación" de defectos en base a la introducción de "impurezas" específicas

2. En forma de polvo/sólidos policristalinos:

- Gran números de pequeños cristales
- Piezas consolidadas con cristales en distintas orientaciones

3. Películas delgadas

4. Fibras cerámicas:

- Fibra de vidrio
- Fibra de sílice



Forma cristalina

Forma amorfa (vitrea)

2.- Métodos de obtención

En forma de polvo

- Reacciones en estado sólido: "método cerámico"
- Precipitación a partir de soluciones
- Precipitación a partir de fundidos
- Precipitación a partir de fase vapor
- Precipitación a partir de intermedios amorfos
- Métodos especiales: métodos hidrotermales o
↑↑Presión

En forma de películas delgadas

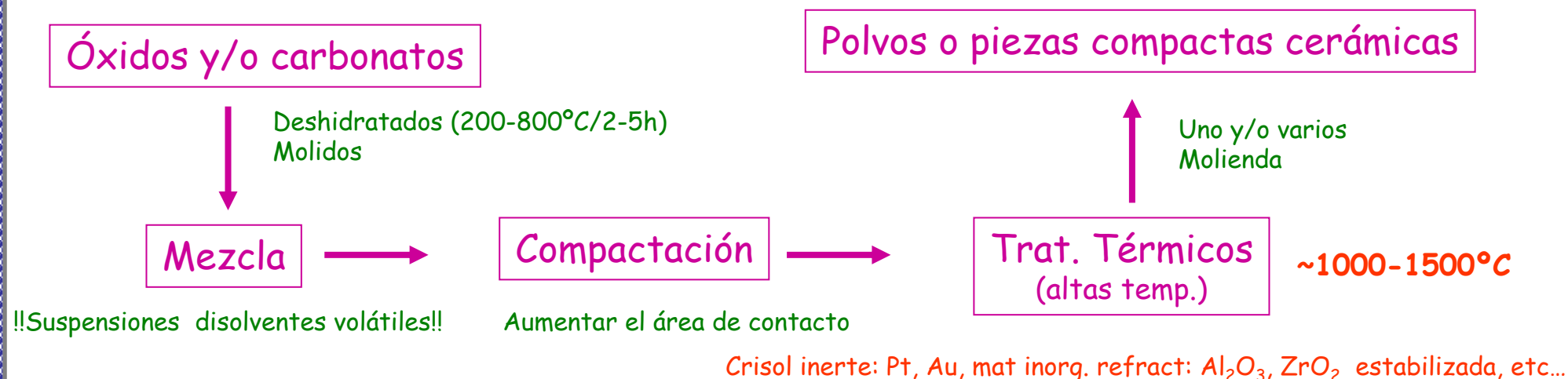
- Métodos químicos y electroquímicos
- Métodos físicos

3.- Reacciones en Estado Sólido

Método más usado

Altas temperaturas

A partir de la mezcla de materiales/reactivos iniciales en estado sólido



3.1.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

3.1.1.- Condiciones de reacción o condiciones termodinámicas

3.1.2.- Consideraciones Estructurales

3.1.3.- Velocidades de reacción

3.1.- Factores que influyen en las reacciones en estado sólido

3.1.1.- Condiciones de reacción o condiciones termodinámicas

TERMODINÁMICA: rx. " MgO " + " Al_2O_3 " para MgAl_2O_4 es **OK**

Pero sólo sucede a 1500°C y varios días

3.1.2.- Consideraciones Estructurales

MgO : estruc. Tipo NaCl: FCC de aniones con Mg en h_o .
 MgAl_2O_4 : estruc. Tipo espinela: FCC de aniones

} !SIMILARES!

Al_2O_3 : estruc. hexagonal distorsionada de aniones

Al^{3+} : h_o en Al_2O_3 y MgAl_2O_4 , mientras Mg^{2+} : h_o en MgO , y h_t en MgAl_2O_4 .

¿Por qué son tan difíciles las reacciones en estado sólido?

3.1.- Factores que influyen en las reacciones en estado sólido

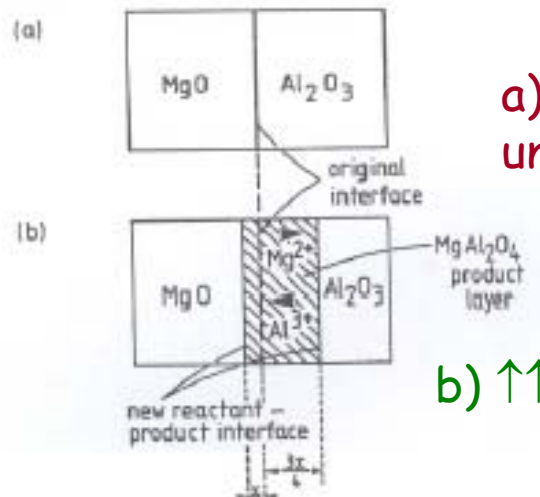
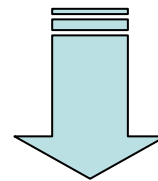


Fig. 2.1 (a, b) Schematic reaction, by interdiffusion of cations, of single crystals of MgO and Al₂O₃ to give MgAl₂O₄. (c) Thickness, x , of NiAl₂O₄ product layer as a function of temperature and time formed by reaction of NiO and Al₂O₃. (From Pettit, Randklev and Felton, 1966)

a) Dos cristales de MgO y Al₂O₃ en contacto "intimo" por una cara

b) ↑↑ temp y t: ⇒ 1.- reacción y formación de "núcleos" MgAl₂O₄

- Grandes diferencias en la estr. Cristalina
- Gran reorganización para la formación del producto



Energía térmica elevada

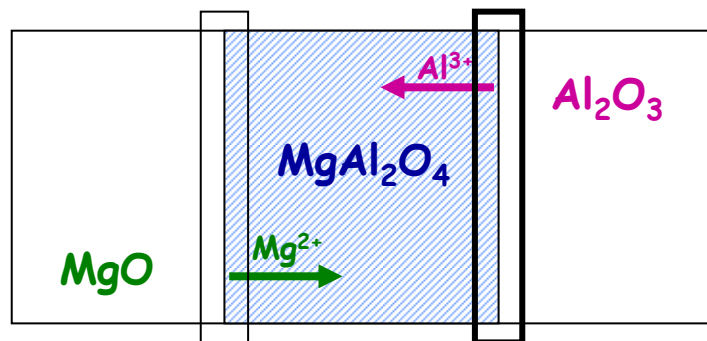
Rotura y formación de nuevos enlaces
Migración/difusión de los atm

b) ↑↑ temp y t: ⇒ 2.- crecimiento de "núcleos" MgAl₂O₄

- proseguir el proceso de Difusión de Mg²⁺ y Al³⁺ en el MgAl₂O₄ "recién formado"
- Generalmente, tienen bajos D (coef. Difusión)

3.1.- Factores que influyen en las reacciones en estado sólido

3.1.3.- Velocidades de reacción: IMPORTANTE

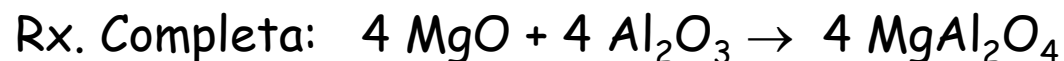


!! mantener el balance de carga !!

a) Interfase $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$



b) Interfase $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$



Hay que MAXIMIZAR:

- + a) Área de contacto entre reactivos sólidos y áreas superficiales
- + b) Velocidad de nucleación de la fase final
- + c) Velocidad de difusión de iones a través de su fase y de la fase final formado

3.1.- Factores que influyen en las reacciones en estado sólido

+ a) Área de contacto entre reactivos

Área superficial = f (tamaño partícula)

Grado de homogeneización de la mezcla

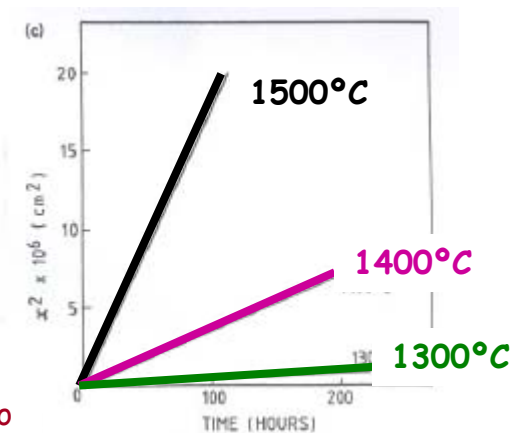
Área de contacto es $\uparrow$ al compactar a $\uparrow\uparrow P$, disminuyendo la porosidad

+ b) Velocidad de nucleación de la fase final

Es + favorable cuando $\exists$ similitudes estructurales $\Rightarrow$ $\downarrow$ necesidad de nuevas reorganizaciones

+ c) Velocidad de difusión de iones a través de su fase y del producto final formado

Es + favorable cuando $\uparrow$ Temp $\Rightarrow$ $\uparrow\uparrow D$ (coef. Difusión)

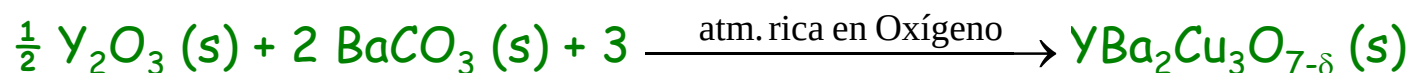


Espesor, x de la capa en función de la temp. y del tiempo

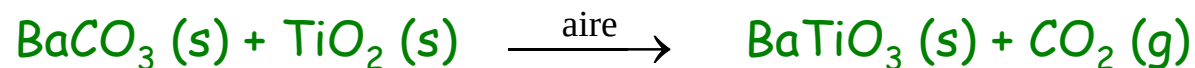
3.2.- Ventajas e Inconvenientes

Ventajas	Desventajas
Sencilla	Impurificación durante la mezcla
Reactivos baratos	No estequiometría por volatilización de algún reactivo
Etapas sencillas	Materiales heterogéneos
Equipos baratos (hornos)	Materiales con tamaño de partíc. grande

Ejemplos: Síntesis superconductores de alta temperatura (LABORATORIO)



Síntesis BaTiO_3 :



Semiconductor y ferromagnético

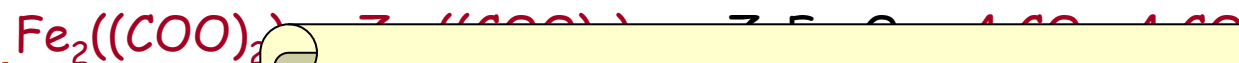
Termistor (T_{curie} : experimenta $\uparrow\uparrow$ resistividad)

T_{Curie} : Variando la composición (dopantes).

T_{Curie} : sufre cambio de fase desde tetraéd. a cúbica.

4.- Precipitación a partir de soluciones

Ej: síntesis de ZnFeO_4 (est. espinela) a partir de los oxalatos correspondientes



Se disuelve en H_2O en
disol. se calienta para
PRECIPITACIÓN conjunta
homogéneo).

Ejemplos:

YSZ,

Espinelas diversas: ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ,
 MCr_2O_4 (M=Mn, Co, Cu, Zn, Fe)

⇒ modificaciones empleando como intermedios sales mixtas u otros precursores

Ventajas

Sencilla	Sólo adecuada para react. con igual solubil. H_2O
↑ homogeniedad, ↑ área superf., ↓ tamaño part.	Deben pptar iones metálicos al mismo tiempo
Partic. en contacto intimo en 1ª etapa	No es válida so se forman disoluciones sobresaturadas.
↓ Temp. Trat. Termicos (250-1000°C)	Materiales con tamaño de partíc. Grande
Fases con poca estabilidad a altas temp.	

5.- Precipitación a partir de fundidos (I)

- Similar a pptación a partir de disoluciones

Fundido es liq. a $\uparrow\uparrow$ Temp.
Solución es liq. a temp. ambiente

- impte conocer el diagrama de fases: fusión congruente??

-Aplicaciones:

- cerámicas tradicionales (vidrios)

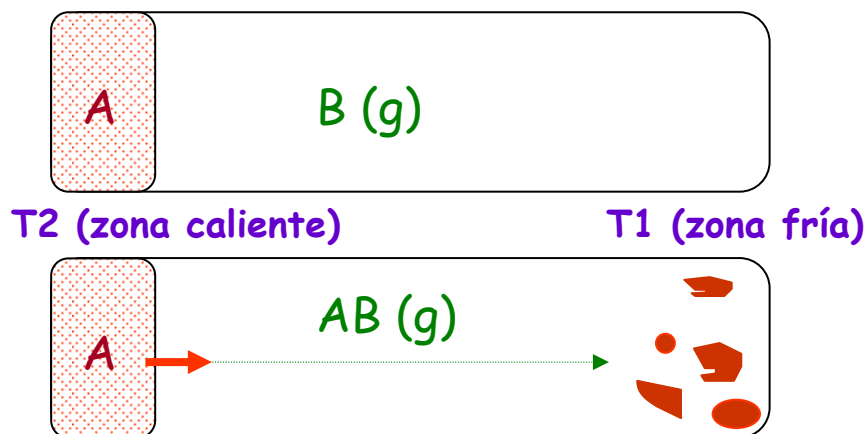


- cerámicas avanzadas (**crecimiento de monoxtiles**), granos abrasivos de composición Al_2O_3 .

LIMITACIONES: $\uparrow T$ fundente $\Rightarrow$ "posibles" pérdidas por la volatibilidad de determinados cationes

6.- Precipitación a partir de fase vapor

En un tubo de vidrio cerrado:

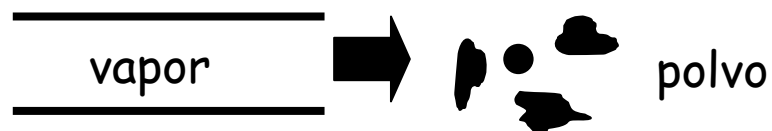


Reactivo A

Xtales puros A

Síntesis de: Nuevos materiales
Crecimiento de monocristales
Purificación de materiales
Películas delgadas

Formas de materiales que se producen por este mth.



"NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA"



"NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA"

6.- Ventajas e Inconvenientes (I)

Ventajas	Desventajas
↑ área superficial	Gases muy caros
↓ tamaño part. (~10 nm)	Tecnología muy complicada
↑ pureza	Proceso caro.
↑ Velocidad de reacción	
Fases esféricas	

Ejemplos:

Purificación de metales: Pt, Cr, Ti, Hf, V, Nb, Cu extraídos de los óxidos, carbonatos, nitruros, ...

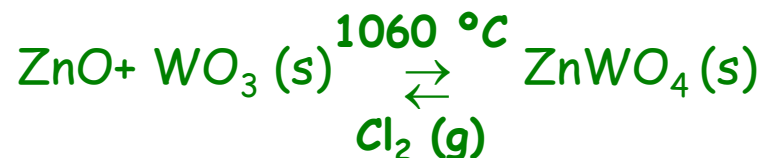
Difunde y Xtliza en las zonas frías formando cristales



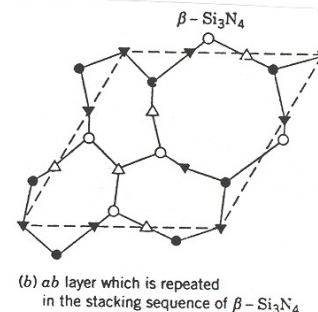
6.- Ventajas e Inconvenientes (II)

Ejemplos:

Preparación de compuestos binarios, ternarios o cuaternarios



Preparación industrial de cerámicas no-oxídicas



Preparación de películas delgadas

Industria microelectrónica y optoelectrónica
Memorias magnéticas
Recubrimientos densos, duros y estables

Circuitos integrados: sustrato semiconductor sobre el que se depositan películas delgadas, que tras posteriores manipulaciones han de conducir a la formación de los múltiples componentes que forman el dispositivo electrónico

VENTAJAS:

- Utilizan menos cantidad material ($\Rightarrow$ reducción costes)
- Prop. en muchos casos superiores a los mat. en forma volumétrica
- Permiten diseñar y realizar microestructuras con prop. imposibles de conseguir en mat. volumétricos
- Se consiguen interesantes combinaciones de propiedades con un adecuado sustrato y la película crecida

Preparación de películas delgadas

Métodos de obtención

Mth químicos y electroquímicos

- Deposición catódica $\Rightarrow$ obt. film metálicos
- Oxidación anódica $\Rightarrow$ obt. Pelíc. de óxido
- Mth CVD (Chemical Vapour Deposition)
- Oxidación térmica

Mth físicos

- Pulverización Catódica (Sputtering)
- Evaporación al vacío

Mth físicos: la pelíc. se forma sobre el sustrato en un proceso de nucleación y crecimiento ($\Rightarrow$ fenóm. adhesión química (electrostática)).

Mth químicos: existe una reacción del gas o vapor sobre la superficie del sustrato, seguida de una etapa de nucleación y crecimiento

La especie que formará la película debe de ser vaporizada y transportada al reactor que contiene al sustrato donde se depositará

Mth químicos: I

Deposición catódica: $\Rightarrow$ películas metálicas

M_1^{n+} (disol) $\rightarrow$ M_1^0 (sobre cátodo): pelíc. delgada

M_2^0 (ánodo) $\rightarrow$ M_2^{m+} (disol.)

Dos electrodos son sumergidos en un baño con una solución electrolítica. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones metálicos de la disolución se depositan sobre el cátodo. Para mantener la electroneutralidad, el metal anódico se disuelve progresivamente

Oxidación anódica: $\Rightarrow$ películas de compuestos oxídicos sobre sustratos metálicos:
Al, Ta, Nb, Ti y Zr

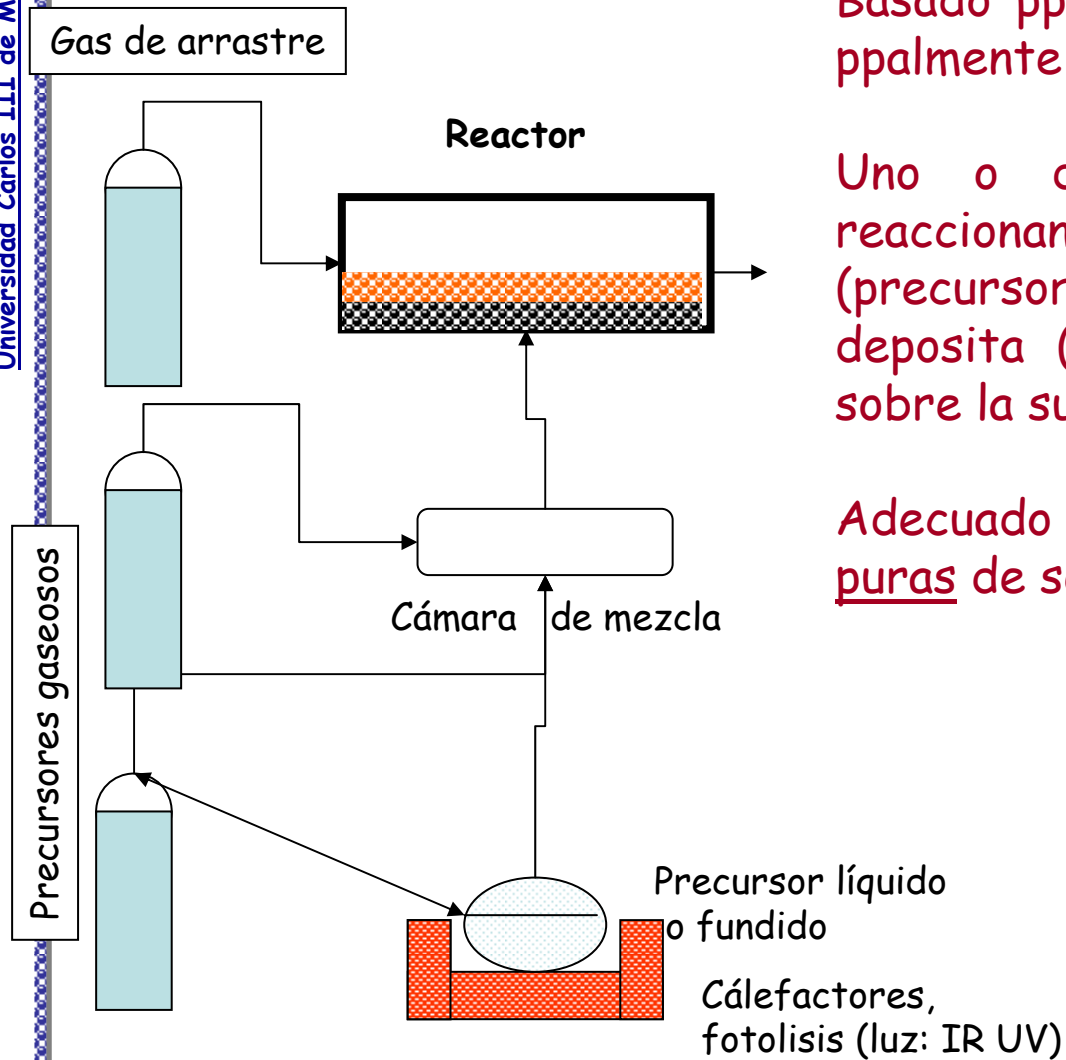
Ánodo metálico sumergido en disol. electrolíticas o disol. ácidas. Los iones oxígenos son atraídos por el ánodo formándose una capa de fina (ej.: de Al_2O_3). Si se aumenta la diferencia de potencial, se favorece el fenómeno de difusión y crece el espesor de la capa de la película

Oxidación térmica: $\Rightarrow$ películas de compuestos resultantes de la oxidación a alta temperatura y en aire

Al (metal) $\xrightarrow{25^\circ C}$ películas de espesor de 20-40Å

NH_3 (g)
Metales) $\rightarrow$ películas de nitruros metálicos

Mth químicos: Método CVD (Chemical Vapour Deposition)-I



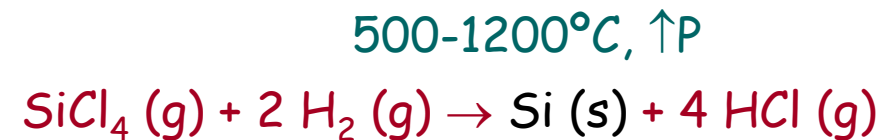
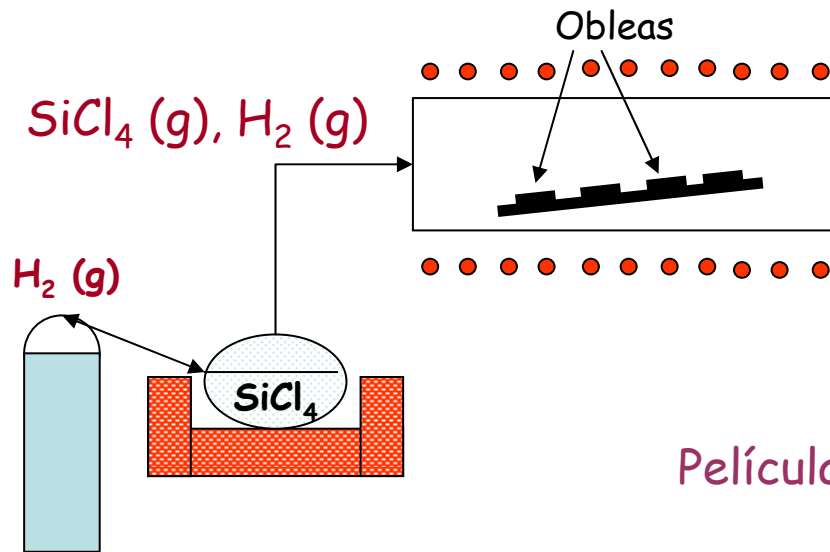
Basado ppios de las reacciones en fase vapor $\Rightarrow$ ppalmente producidos térmicamente

Uno o diversos comp. moleculares volátiles reaccionan transformando las moléculas gaseosas (precursores) en un nuevo compuesto que se deposita (epitaxialmente) formando una película sobre la superficie de un sustrato

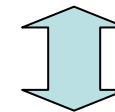
Adecuado para síntesis de películas delgadas muy puras de semiconductores III-V

Epitaxia: crecimiento ordenado de un xtal sobre otro, de forma que el sustrato tiende a imponer su propia ordenación al nuevo que se introduce. $\Rightarrow$ alto grado de semejanza estructural, similares coeficientes de expansión térmica (enfriamiento final)

Métodos CVD (Chemical Vapour Deposition)-II



500-1200°C, ↑P



HOMOEPITAXIA

Películas **Si**: relativamente gruesas y de alta pureza

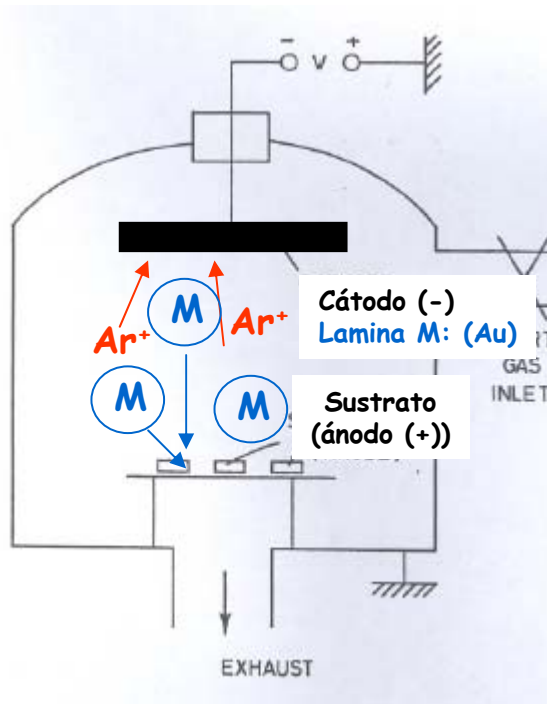
Epitaxia de capas atómicas

Crecimiento compuestos de los grupo III y V controlando que la película se forma añadiendo sucesivamente una capa de atm del grupo III y del grupo V $\Rightarrow$ introduciendo alternativamente los gases precursores.

Ej: Sustrat monoxtilino **G.V** se depositan moléculas del **G. III** hasta formar una capa molecular. Después de inyecta el gas precursor para que se forma la capa del mat. del **G. V**

Obt. Películas delgadas: Métodos físicos (I)

Pulverización catódica o sputtering catódico



- Campana de vidrio a bajas P ($10^{-1} - 10^{-2}$ torr)
- Interior: gases inertes: Ar o Xe
- Diferencia de potencial de varios kilovoltios $\Rightarrow$ ionización del gas inerte (Ar^+)
- Átoms superficiales del blanco (cátodo) son arrancados mediante un bombardeo de iones de alta E_g
- Estos átomos se depositan sobre el sustrato/alrededores (conductor) formando una película delgada

Obt. Películas delgadas: Métodos físicos (II)

Evaporación al vacío:

- Campana de vidrio a **muy** bajas P (alto vacío 10^{-6} - 10^{-10} torr)
- Material por evaporación es convertido en fases gaseosa

∃n ≠ tipos de sustratos (⇒muy "limpios": mejor adhesión):

Prop. Mecánc. y prop. eléct.: Al_2O_3 (aislante), vidrios (aislante), silicio, germanio, etc...

⇒Por temp. o por bombardeo electrónico

∃n ≠ tipos de materiales "precursores":

Metales, aleaciones, semiconductores, sales inorgánicas, etc...

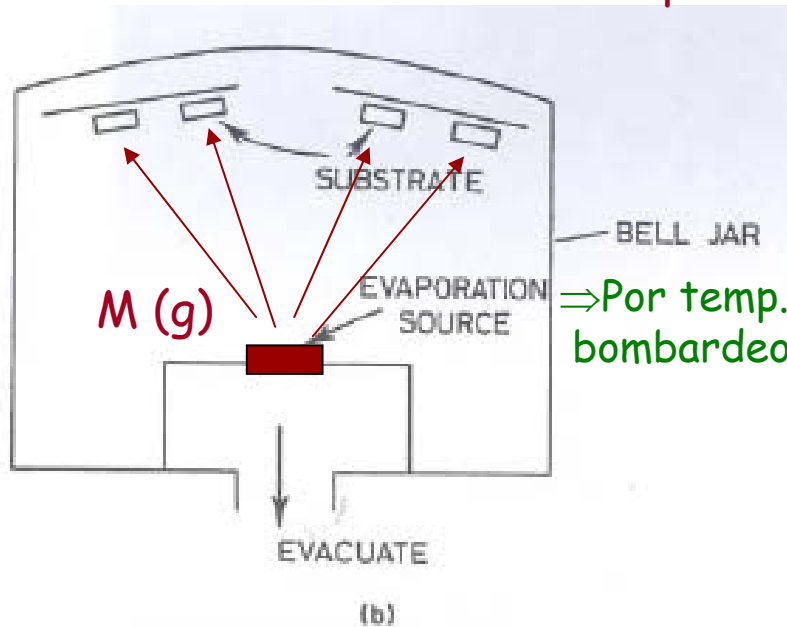


Fig. 2.14 (a) Cathode sputtering equipment for thin film deposition. (b) Vacuum evaporation equipment for thin film deposition

Crecimiento de Monocristales: Mth Czochralski

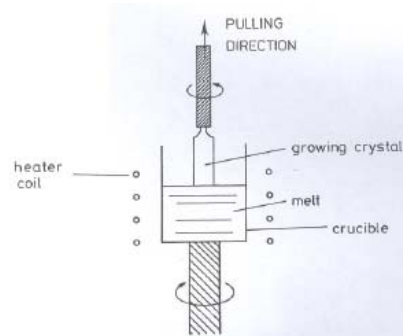


Fig. 2.15 Czochralski method for crystal growth

Crecimiento de un monoxtal partir de un fundido de la misma composición.

Semilla en contacto con la superf. Fundido a temp. ligeramente superior a $T_{\text{fusión}}$.

La semilla estirada hacia fuera del fundido $\Rightarrow$ **solificación** sobre la superf. de la semilla en la misma orientación cristalográfica que la semilla.

El fundido y la semilla son girados en direcciones opuestas manteniendo temp. cte

- Crecimiento de semiconductores: Si, Ge, GaAs, ...(atm de gas inerte a alta P para prevenir la pérdida de mat. Volátil como P o As).

- Mmat. con aplic. Láser: $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ dopado con Nd

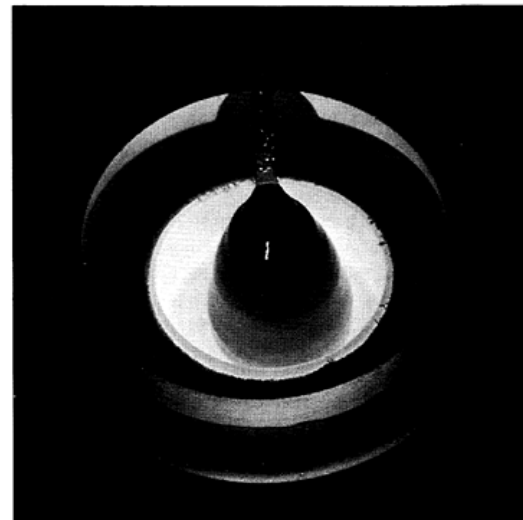
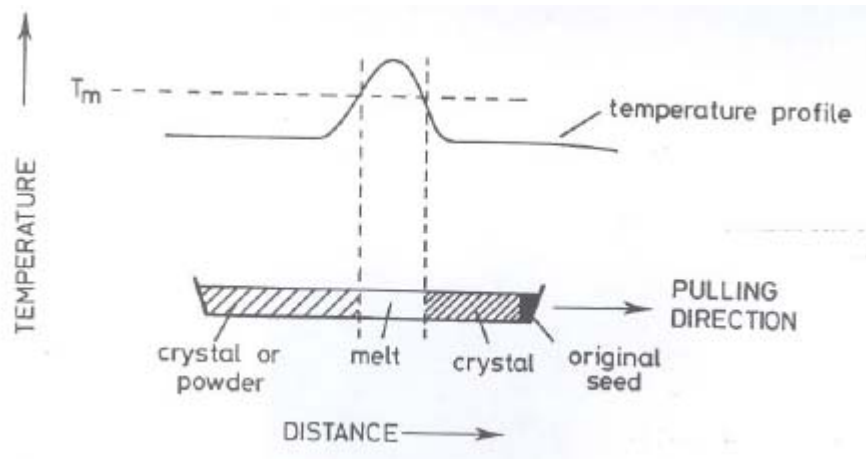


FIGURE 3.9 View of Czochralski crystal growth furnace preparing lithium niobate. Czochralski growth in which a seed is dipped into molten material contained in a crucible and slowly extracted is the principal technique for the preparation of silicon, III-V semiconductors, and refractory materials used for lasers and electrooptic modulators. Lithium niobate is an electrooptic material used for switching light signals at high speed. The melt is at a temperature above 1000°C . (Courtesy AT&T Bell Laboratories.)

Crecimiento de Monocristales: Mth fusión por zona



Solidificación estequiométrica de un fundido debido al gradiente de temp, y ocurre en la zona fría final.

Aplicaciones:

Mth de purificación de sólidos, ya que las impurezas se van concentrando en el fundido más que en la fase sólida cristalina solidificada.

Crecimiento de Monocristales : Mth de flujo (II)

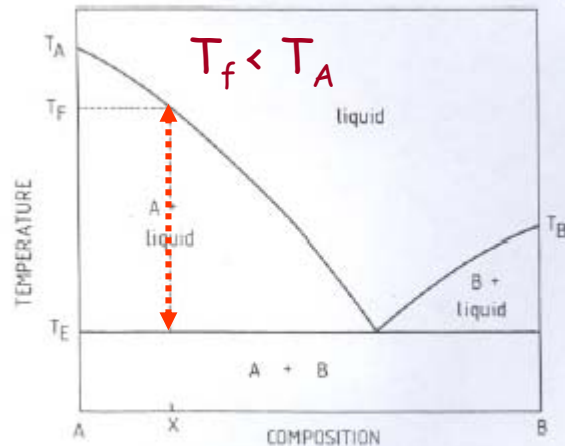


Fig. 2.5 Binary eutectic phase diagram showing use of flux B to grow crystals of A

Sistema eutéctico: Crecer xtles del compuesto X (AB)

$T_E < T < T_f$: mezcla fundida parcialmente que contiene cristales A + líquido (comp. Variable con temp).

$T < T_E$: estruc. Eutéctica fina de cristales A y B, y embebidos grandes xtles de A (fase primaria)

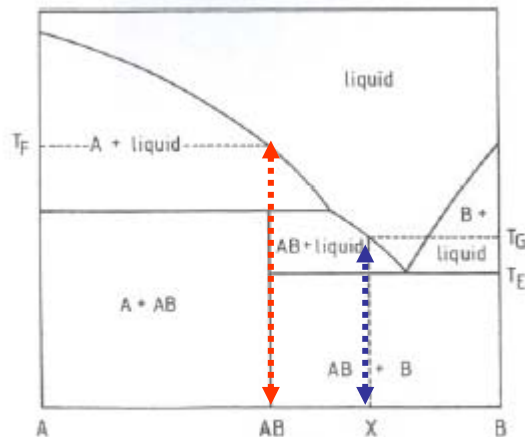


Fig. 2.6 Binary phase diagram containing incongruently melting compound AB and showing method for growing crystals of AB

Crecer cristales AB

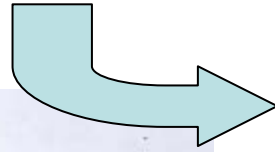
Sistema eutéctico: fases con pto fusión incongruentes

$T < T_f$: mezcla fundida parcialmente que contiene cristales A + líquido (comp. variable con temp).

$T_G < T < T_E$: enfriamiento de un líquido de composición X produce la formación de Xtales AB

Métodos especiales

Precursores + Agua a alta presión y altas temperaturas (superiores a $\uparrow$ pto fsión)



Medio de transmisor de presión

Favorecimiento de Rx por la solubilización de
precursores en ella.

Síntesis de fases metaestables a muy altas temperaturas

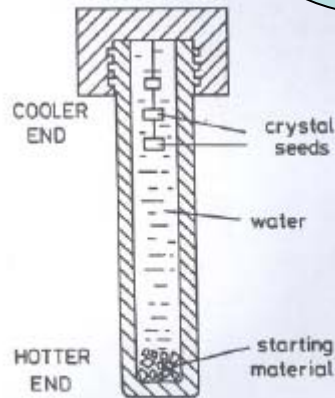


Fig. 2.18 Schematic hydrothermal bomb used for
crystal growth



Importante componente
para el cemento y el
hormigón

Crecimiento de monoxtales: requieren una "adición de
mineralizador"

Ej: crecimiento monoxtales cuarzo



Equipamiento:

Vasijas de aceros cerradas

$T(\text{crítica H}_2\text{O}) = 374^\circ\text{C}$

$T > 374^\circ\text{C}$: sólo $\exists$ agua supercrítica

$T < 374^\circ\text{C}$: $\exists$ dos fases fluidas: líquida y vapor

Métodos de conformado

Prensado uniaxial



Prensado isostático

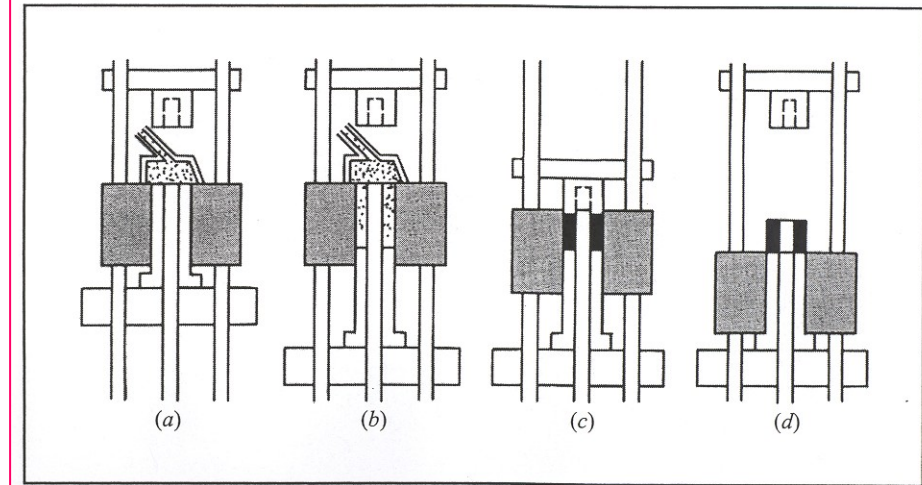
Slip casting, moldeo en barbotina

Tape casting

Extrusión

Moldeo por inyección

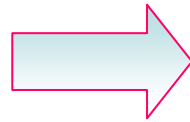
Metodos alternativos



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

Prensado isostático



Slip casting, moldeo en barbotina

Tape casting

extrusión

Moldeo por inyección

Metodos alternativos

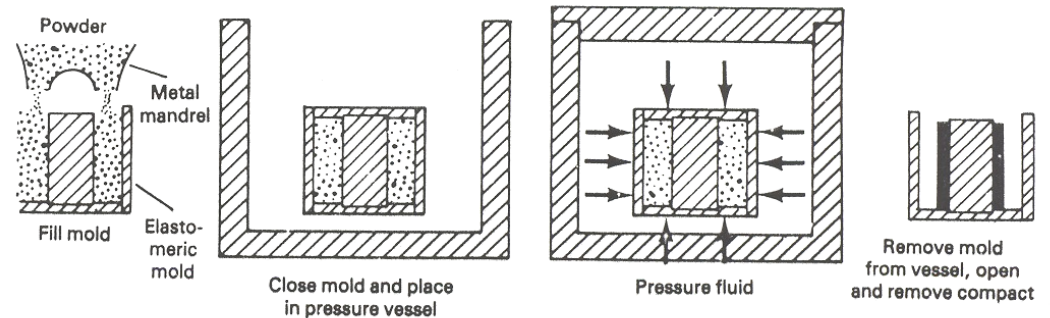
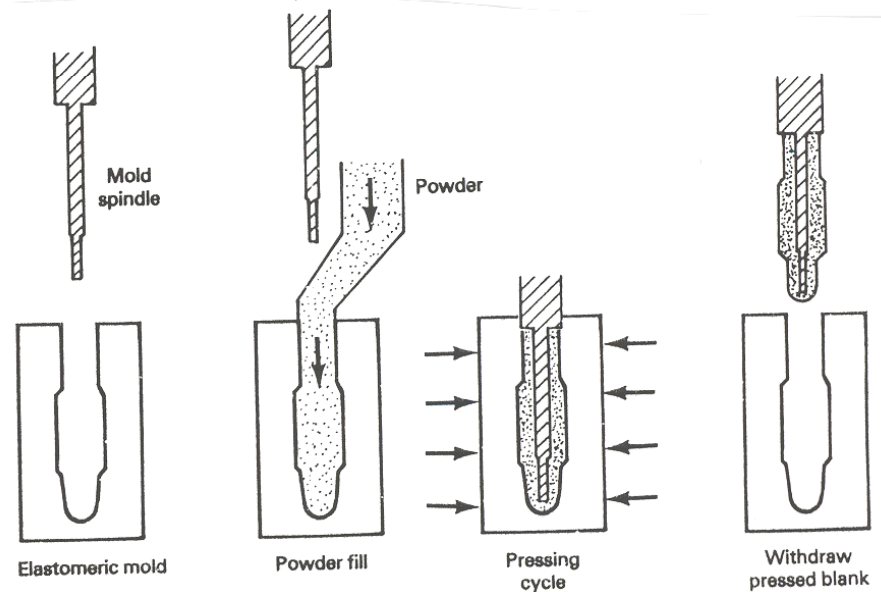


Fig 1 Wet-bag isostatic pressing



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

Prensado isostático

Slip casting, moldeado en barbotina

Tape casting

extrusión

Moldeo por inyección

Metodos alternativos

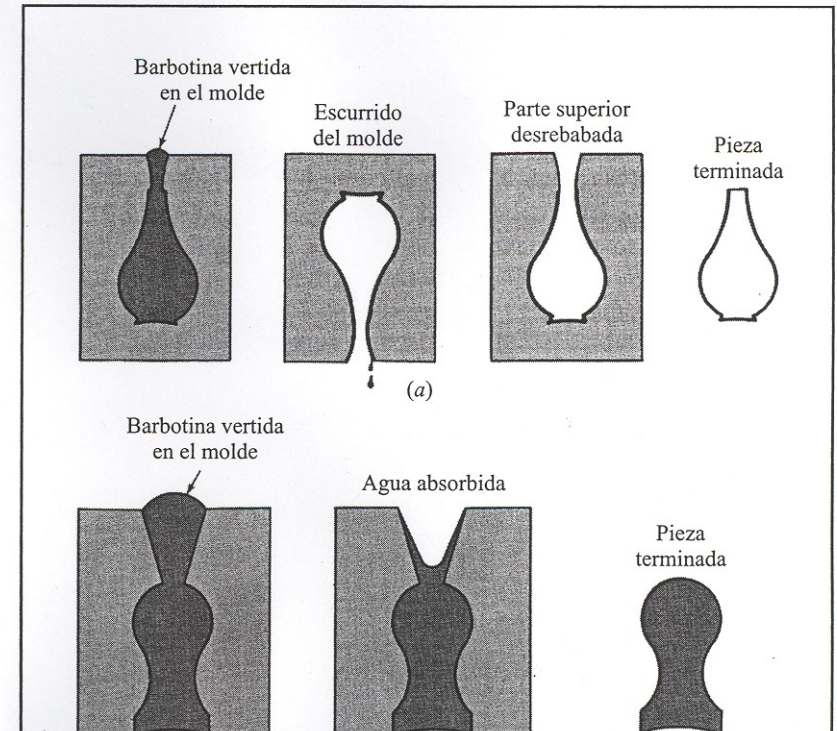


Figura 11.27. Moldeo en barbotina de piezas de cerámica.
(a) Estruido del molde en un molde de yeso



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

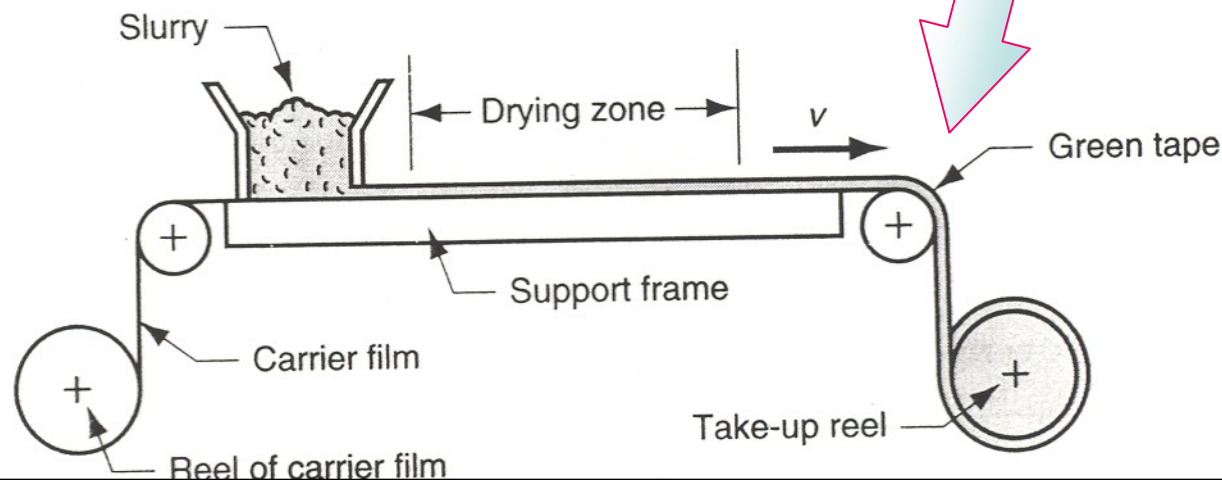
Prensado isostático

Slip casting, moldeo en barbotina

Tape casting



FIGURE 19.10 The doctor-blade process, used to fabricate thin ceramic sheets. Symbol v indicates motion (v = velocity).



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

Prensado isostático

Slip casting, moldeo en barbotina

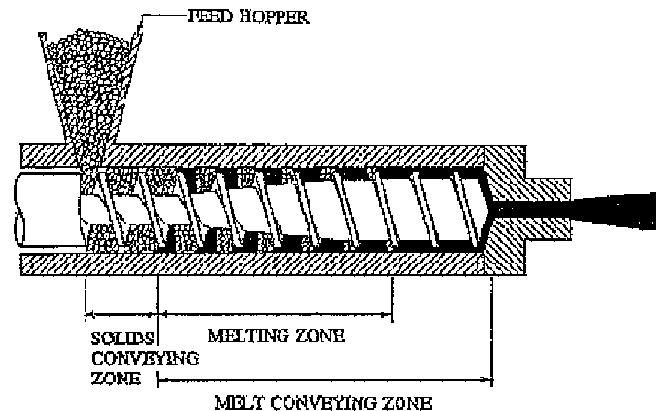
Tape casting

Extrusión



Moldeo por inyección

Metodos alternativos



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

Prensado isostático

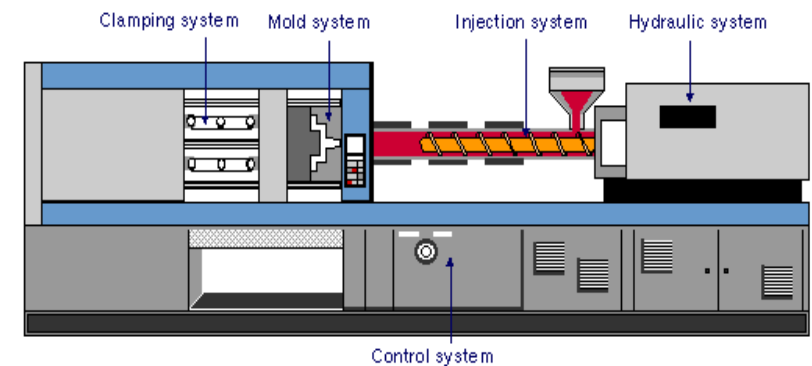
Slip casting, moldeo en barbotina

Tape casting

Extrusión

Moldeo por inyección

Metodos alternativos



Métodos de conformado

Prensado uniaxial

Prensado isostático

Slip casting, moldeo en barbotina

Tape casting

Extrusión

Moldeo por inyección

Metodos alternativos



Prensado isostático en caliente

Ventajas:

- Buena distribución de P en el compacto → uniformidad de prop.
- Obtención de formas más complicadas
- Para piezas de ↑ dureza

