

Comparación entre $MgAl_2O_4$ sintetizado por medio de sol-gel contra otros métodos

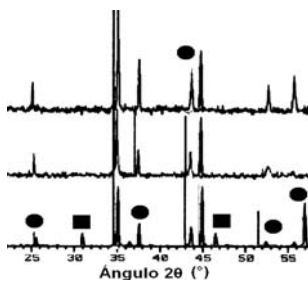
Jesús Alvarado Navarro

Facultad de Ciencias Químicas, UANL

Juan Antonio Aguilar Garib

Programa doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL.

jaguilar@gama.fime.uanl.mx



RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de una comparación entre una espinela ($MgAl_2O_4$) obtenida mediante sol-gel contra otros procesos reportados, tales como el horno eléctrico de arco, la reacción en estado sólido y las microondas. Se confirma que el producto obtenido depende del método utilizado para el procesamiento, la diferencia principal se observa en el parámetro de red: la espinela sintetizada vía sol-gel en este trabajo fue de 8.083 Å, y el que se ha reportado por los otros métodos es de 8.08-8.081 Å. Esta diferencia aparentemente pequeña es mucho más significativa si se considera el tamaño relativo de los picos, ya que dan una idea de la manera en que los cationes están arreglados en la red.

PALABRAS CLAVE

Espinela, $MgAl_2O_4$, sol-gel, parámetro de red.

ABSTRACT

This article presents the results of a comparison among spinel ($MgAl_2O_4$) obtained via sol-gel against other processes, such as electric arc furnace, solid state reaction and microwaves. It is confirmed that the obtained product depends on the processing method, main difference is observed over the lattice parameter: synthesized spinel in this work is 8.083 Å, while the reported values for other methods are 8.08-8.081 Å. This apparently small difference is much more significant if relative height of the diffraction peaks are considered, because it gives an idea about how cations are distributed in the lattice.

KEYWORDS

Spinel, $MgAl_2O_4$, sol-gel, lattice parameter.

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Muchos de estos cerámicos (pero no todos) son cristalinos, y con frecuencia el no metal es el oxígeno, como en el Al_2O_3 , MgO y CaO . Debido a sus enlaces iónicos y/o covalentes, los materiales

cerámicos por lo general son más duros, frágiles y con alto punto de fusión. Tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, aun cuando son en general frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales.

LA ESPINELA

El MgO y la espinela (MgAl₂O₄) tienen arreglos cúbicos en tanto que la alúmina (Al₂O₃) tiene un arreglo hexagonal.¹ Los iones Al³⁺ ocupan sitios octaédricos tanto en la alúmina como en la espinela, mientras que los iones de Mg²⁺ ocupan lugares octaédricos en el MgO y tetraédricos en el MgAl₂O₄ (figura 1.)

La figura 2 muestra el diagrama de equilibrio MgO-Al₂O₃ en el que se aprecia que la espinela es el único compuesto del sistema y tiene un punto de fusión de 2135°C.

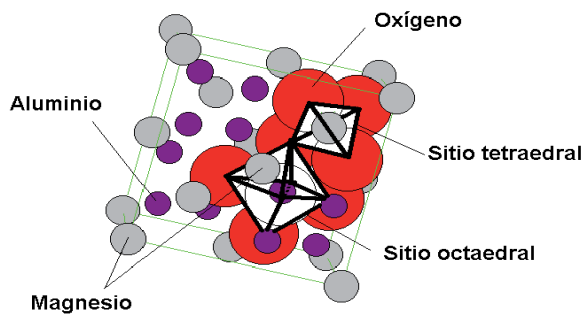


Fig. 1. Red de espinela.

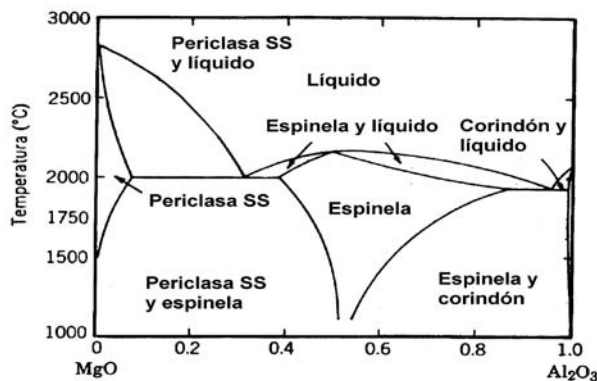
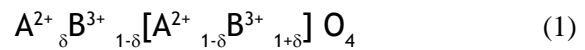


Fig. 2. Diagrama de equilibrio magnesia-alúmina.

La espinela existe en un gran intervalo de composiciones, ya que el tamaño relativo de los iones de oxígeno permite tener cierta distorsión de la red sin cambios mayores en ella. La mayoría de las composiciones tienen aproximadamente el mismo parámetro de red el cual está en el orden de 8 Å (tabla I).

La distribución de cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos puede variar entre dos casos extremos, los cuales dan lugar a la espinela inversa y a la espinela normal. Tales distribuciones se describen mediante la expresión (1).



Los iones localizados en los sitios tetraédricos están fuera de los corchetes, mientras que aquellos en los sitios octaédricos están entre ellos.

Tabla I. Parámetro de red e intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X con λ=1.5406Å del MgAl₂O₄²

JCPDS	Parámetro de red (Å)	2θ	I %	h k l
2-1086	8.086	19.195	80	111
		37.280	100	311
		60.024	80	511
		65.701	100	440
5-0672	8.080	18.988	4	111
		36.867	100	311
		44.808	58	400
		65.236	58	440
3-0901	8.070	18.947	50	111
		36.962	100	311
		44.832	80	400
		65.185	100	440
1-1154	8.030	19.279	60	111
		36.962	100	311
		45.067	80	400
		65.701	90	440
21-1152	8.0831	19.028	35	111
		36.649	100	311
		44.832	65	400
		65.185	55	440
75-1800	8.083	18.860	38	111
		36.582	100	311
		44.430	50	400
		64.746	49	440

JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies)

El parámetro δ define el grado de desorden, el desorden completo está dado por δ igual a 1/3, en la espinela normal δ es 1, mientras que para la espinela inversa δ es cero. Los sitios tetraédricos en la malla cúbica centrada en las caras de los iones de oxígeno tienen menor volumen que en los sitios octaédricos. En realidad la estructura se distorsiona por el movimiento de los iones oxígeno, los cuales incrementan el volumen de los sitios tetraédricos, pero disminuye el volumen de los sitios octaédricos.

La configuración electrónica juega un papel importante en la distribución catiónica, ya que los electrones del metal pueden dar lugar a enlaces direccionados los cuales producen mallas con energía mínima. También consideraciones geométricas influyen en esta distribución, los sitios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos, así es de esperarse que los iones de menor radio vayan a los sitios tetraédricos mientras que los más grandes, se acomoden en los sitios octaédricos.¹

En la tabla I la espinela 5-0672 fue obtenida mediante reacción en estado sólido y la 21-1152 fue producida en horno de arco eléctrico. En un trabajo anterior³ se encontró que mediante microondas se produce esta misma espinela. Los iones de oxígeno en la red son equivalentes y forman una estructura base, de manera que las diferencias que se detectan mediante difracción de rayos X son pequeñas en cuanto a la posición de los picos, por lo que es necesario prestar mayor atención a sus intensidades relativas, ya que están relacionadas con el factor de estructura que a su vez depende de las posiciones de los átomos en la red.

En este trabajo se propone sintetizar la espinela MgAl_2O_4 mediante la vía sol-gel, y comprobar si al igual que con los otros métodos, éste influye en el material producido.

SÍNTESIS DE ESPINELA

Entre los pocos procesos comerciales explotados, el proceso de doble estado ha recibido mayor atención porque se obtiene MgAl_2O_4 denso de una alta pureza. En este proceso con el fin de reducir o eliminar la expansión, se sintetiza a la espinela (MgAl_2O_4) a partir de materia prima calcinada a

alrededor de 1400°C, y el producto se sinteriza posteriormente hasta obtener el MgAl_2O_4 denso.^{4,5} Sin embargo, aunque densas, las espinelas obtenidas no son de alta pureza.⁶ La adición de mineralizadores tales como, V_2O_5 , Y_2O_3 ,^{7,8} NaCl y MgCl_2 pueden ayudar a reducir la temperatura de procesamiento. Cuando el material obtenido tiene baja reactividad, requiere altas temperaturas de sinterizado (>1700°C) para formar un producto denso.

Bekker y Lindsay⁹ han demostrado que al agregar fluoruro de aluminio aunque sea en pequeñas cantidades (i.e. 1-3 % en peso) a la mezcla sin calcinar podría reforzar notablemente la conversión de espinela a 1300°C y podría aumentar la sinterabilidad para elevar la densidad volumétrica. Sin embargo, este proceso involucra una molienda extensa así como una temperatura de sinterizado superior a los 1650°C.

Más allá de la efectividad de aditivos tales como TiO_2 , B_2O_3 , LiF , ZnF_2 , BaF_2 , CaF_2 ¹⁰ y Fe_2O_3 , CaO ,¹¹ su presencia contamina el producto y reduce sus aplicaciones a altas temperaturas. En el proceso mencionado anteriormente, estos aditivos han sido incorporados en la mezcla fresca para mejorar el grado de la formación de la espinela o en el material calcinado como un aditivo para reducir la temperatura de sinterización. No obstante este proceso tiene algunas limitaciones como la sensibilidad a materiales específicos, y también requiere una molienda que brinde granos muy finos, así como altas temperaturas de sinterizado (>1650°C) que tienden a contaminar el producto.

SÍNTESIS VÍA SOL-GEL

El método sol-gel representa una opción para producir y consolidar polvos cerámicos puros excepcionalmente finos lo cual evitaría la expansión del MgAl_2O_4 que es lo que produce el mayor de los problemas para su síntesis. El método consiste en preparar una solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos. Las reacciones de hidrólisis forman una solución organometálica o sol, compuesta por cadenas tipo polimérica de iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen un gel rígido. Las temperaturas de sinterizado son bajas debido a que los

polvos son altamente reactivos.⁷ Entre las ventajas que se reportan⁸ para el método sol-gel en la preparación de materiales se encuentra la mejor homogeneidad, comparada con el método cerámico tradicional, la alta pureza, las temperaturas de procesamiento menores (~100°C) y la mayor uniformidad en distribución de fases en sistemas con multicomponentes. En este trabajo la comparación se centra en la estructura cristalina obtenida, caracterizada mediante difracción de rayos X.

EXPERIMENTACION

Para determinar si existe alguna diferencia estructural de la espinela sintetizada mediante sol-gel con respecto a los otros métodos mencionados, en los experimentos se buscó sintetizar, mediante el método sol-gel, el compuesto $MgAl_2O_4$ a distintos valores de pH. Se utilizaron precursores metálicos: acetato de aluminio, acetato de magnesio, y una solución 1:1 de etanol-agua como solvente. Con el fin de preparar el mismo compuesto a diferentes condiciones de pH se utiliza ácido acético glacial e hidróxido de amonio concentrado. Se siguió un diseño de experimentos de 3^2 (2 factores, 3 niveles) con el pH y la temperatura de reacción como variables. La tabla II muestra las condiciones de los experimentos realizados.

Para los experimentos se tomaron como precursores cantidades iguales de una disolución uno molar de acetato de magnesio y una de dos molar de acetato de aluminio, esto con el fin de obtener la composición molar de interés de la espinela que es de 2:1 de aluminio: magnesio. El tiempo de síntesis fue de 72 horas y después se puso a evaporar el disolvente durante 24 horas.

Posteriormente cada gel fue secado en una estufa eléctrica a 90 °C durante 6 horas. Diferentes porciones de los geles resultantes se sometieron durante 12 horas a diferentes temperaturas; 800 °C, 1000°C, 1200°C con la intención de obtener la espinela.

Tabla II. Matriz de experimentos.

	50 °C	70 °C	90 °C
pH 3	3-50	3-70	3-90
pH 6	6-50	6-70	6-90
pH 9	9-50	9-70	9-90

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de la espinela fue llevada a cabo mediante difracción rayos X en polvos. Las muestras tratadas a un pH de 3 mostraron algo de espinela, pero como se puede observar en las figuras 3 y 4, ésta desapareció con el tratamiento térmico.

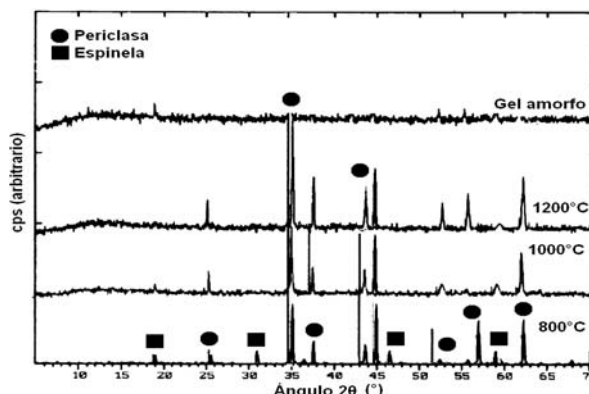


Fig. 3. Difractogramas de la muestra 3-70 después de cada tratamiento térmico.

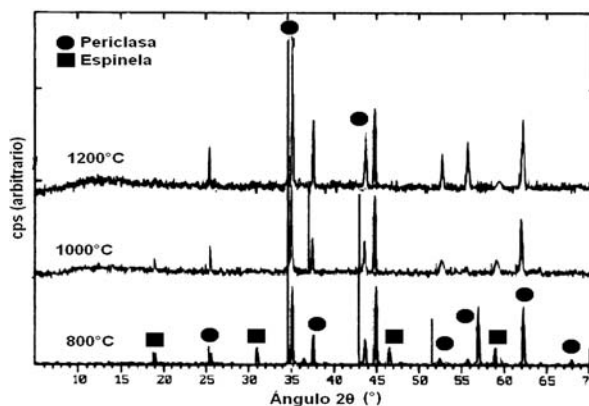


Fig. 4. Difractogramas de la muestra 3-90 después de cada tratamiento térmico.

Por otra parte, los difractogramas de las muestras preparadas a pH de 6 exhiben espinela como producto principal de la reacción además de esto se puede apreciar que se tienen trazas o impurezas de periclase y de óxido de aluminio a una temperatura de 800°C lo cual es completamente normal en este caso, después a una temperatura de 1000°C se puede apreciar como las intensidades de los picos de periclase y de óxido de aluminio han disminuido considerablemente lo cual indica que la reacción está avanzando al aumentar la temperatura por último a 1200°C se puede apreciar que se obtiene espinela en fase pura, se presentan aquí los casos más representativos,

las muestras 6-70 y 6-90 en las figuras 5 y 6 respectivamente. Los picos que corresponden a los compuestos mencionados (periclasa y espinela) están señalados en las figuras.

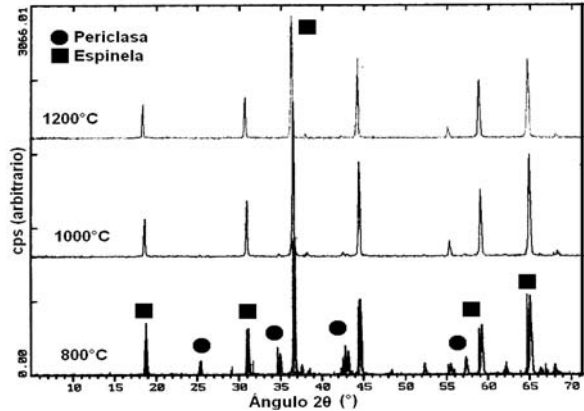


Fig. 5. Difractogramas de la muestra 6-70 después de cada tratamiento térmico.

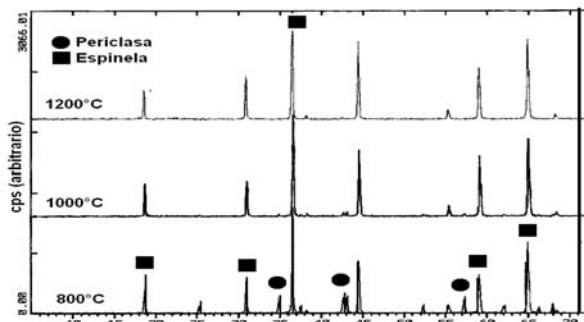


Fig. 6. Difractogramas de la muestra 6-90 después de cada tratamiento térmico.

En cuanto las muestras producidas a un pH de 9 también presentan espinela y ésta se vuelve prácticamente pura con el tratamiento a la temperatura de 1200°C. Los difractogramas correspondientes se encuentran en las figuras 7 y 8.

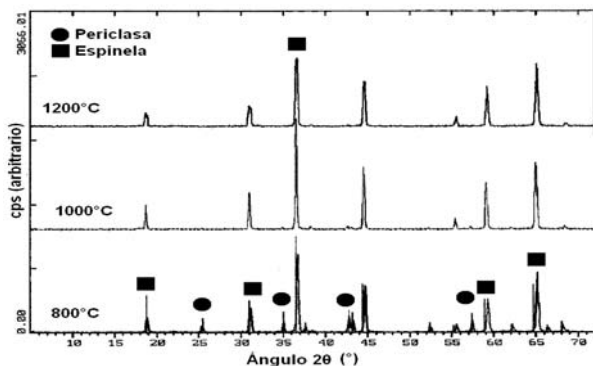


Fig. 7. Difractogramas de la muestra 9-70 después de cada tratamiento térmico.

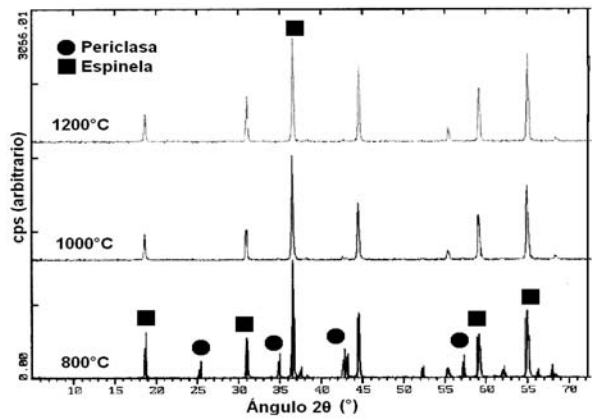


Fig. 8. Difractogramas de la muestra 9-90 después de cada tratamiento térmico.

Únicamente para el pH de 3 no se mantuvo la espinela después del tratamiento térmico.

Antes de discutir sobre el tipo de espinela obtenida, se debe considerar que existen muchas otras estructuras además de las de la tabla I, tan solo la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)¹² lista 24 que identifican su origen y que tienen parámetros de red que varían desde 8.075Å hasta 8.207Å, y en algunos casos los métodos de procesamiento son similares. Las espinelas están agrupadas en las tablas III, IV, V, VI y VII según el método de obtención.

Tabla III. Espinela $MgAl_2O_4$ del yacimiento de Mynmar (Burna) en Sri Lanka, Tanzania.

ICSD	Parámetro de red (Å)
40030 (JCPDS-21-1152)	8.089

Tabla IV. Espinelas sintéticas $MgAl_2O_4$ producidas con algún fundente a 1173K

ICSD	Parámetro de red (Å)
31373 (JCPDS-21-1152)	8.081
31375	8.95
31376	8.114
31377	8.125
31378	8.131
31379	8.174
31380	8.186
31381	8.207

Tabla V. Espinelas sintéticas $MgAl_2O_4$ recocidas.

ICSD	Parámetro de red (Å)	
31374 (JCPDS-21-1152)	8.079	4 días a 1473K
26845 (JCPDS-21-1152)	8.083	14 días a 1073K

Tabla VI. Espinelas sintéticas $MgAl_2O_4$ enfriada con aire, pelet sinterizado.

ICSD	Parámetro de red (Å)
80775 (JCPDS-21-1152)	8.084
80777	8.125
80779	8.132
80782	8.139
80785	8.146
80787	8.154

Tabla VII. Espinelas $MgAl_2O_4$, monocristal producido por Union Carbide.

ICSD	Parámetro de red (Å)
80776 (JCPDS-21-1152)	8.08
80780	8.129
80781	8.132
80783	8.136
80784	8.140
80786	8.144
80788	8.151

El parámetro de red de la espinela sintetizada en este trabajo fue de 8.083Å, correspondiente a la espinela 75-1800 según el Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). La única espinela con ese parámetro reportada en el ICSD es la 26845, que se muestra en la tabla V y que fue obtenida mediante recocido a 1073K durante 14 días. El ICSD no reporta ninguna espinela obtenida mediante sol-gel específicamente. La que se obtiene por medio de reacción en estado sólido, horno de arco eléctrico o microondas está entre 8.08Å-8.081Å. Aunque aún para un solo método de obtención hay variaciones grandes que tienen que ver con la distribución catiónica. El tamaño relativo de los picos

indica una estructura con cierto grado de desorden.

Un aspecto adicional es que en general la temperatura de reacción favorece mayor cristalinidad, ya que los picos en los difractogramas se volvieron más angostos y definidos.

CONCLUSIONES

No debe pasarse por alto que a pesar de las variaciones en el parámetro de red, en algunas bases de datos se agrupan aquellos que tienen aproximadamente el mismo, como es el caso de la espinela catalogada como 21-1152.

La primera conclusión es que es posible producir espinela en una sola fase por vía sol-gel a pH's neutros y básicos. Los resultados obtenidos al pH ácido demuestran que a un valor de 3 no se obtiene espinela pura y se produce periclase durante el tratamiento térmico. La red cristalina en efecto depende del método de procesamiento, y la obtenida aquí mediante sol-gel en unas horas es comparable a la que se obtuvo en días a través del recocido.

REFERENCIAS

1. Kingery W., Bowen H., Uhlmann D., "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, (1976) pp. 64, 991.
2. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1997. Joint Committee on Powder Diffraction Data.
3. Ortiz U., Aguilar J., Kharissova O.-Effect of iron over the magnesia-alumina spinel lattice. *Advances in Technology and Materials and Materials Processing Journal*, Vol. 2, No. 2, 2001, pp. 107-116.
4. Nakagawa Z.E., Enomoto N., Yi I.S., Asano K., "Effect of corundum/ periclase sizes on the expansion behavior during synthesis of spinel", *Proc. Unitecer, Congress, Tokyo* pp. 379-386 (1995).
5. Baitley J.T., Russel Jr. R. "Sintered spinel ceramics", Presented at the 69th Annual Meeting of the American Ceramic Society, New York, 3 May 1967.
6. Baitley J.T., Russel Jr. R. "Preparation and properties of dense spinel ceramics in the

- $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ system”, PhD thesis, Department of Ceramic Engineering, The Ohio State University, (1966).
7. Askeland D.R. “Ciencia e ingeniería de los materiales”. 3ª edición. International Thomson Editores. México p. 437-439 (1998).
 8. Ballat C. P., Fanelli A. J. “Sol-Gel Route for Material Synthesis, in Rao C. N. R. Chemistry of Advanced Materials” Blacwell Scientific Publications, (1993).
 9. Baker W.T., Lindsay J.G., “Reactive magnesia spinel, preparation and properties” Am. Ceram. Soc. Bull. 46 (11) 1094–1097 (1967).
 10. Lepkova D., Baatarjav A., Pavlova L., “Effect of additives on the firing and the properties of magnesium spinel ceramics”, *Interceram* 42 (2) 89–92 (1993).
 11. Wang J., Zhang L., Ren X., Zhu Y., Gao X., “Compositions of alumina–magnesia spinel synthesized from natural raw materials”, *Interceram* 41 (1) 22–26 (1992).
 12. Karlsruhe F.-Inorganic Structure Crystal Database, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum (1995).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo otorgado por la UANL a través del PAICYT 769-02, y por el CONACYT a través del Proyecto 38672.

Se reconoce el apoyo de Zarel Valdez Nava y Luis Urueta Hernández en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.



CIINDET 06
Hacia un desarrollo con tecnología propia.

AMIME SEDE MORELOS IEEE SECCION MORELOS

El IEEE Sección Morelos y la AMIME Sede Morelos anuncian su:
4º Congreso Internacional sobre Innovación y Desarrollo Tecnológico
CIINDET 06
“HACIA UN DESARROLLO SUSTENTABLE CON TECNOLOGÍA PROPIA”
del 11 al 13 de octubre de 2006 en Cuernavaca, Morelos, México.

Temas para envíos de trabajos:	Actividades:
<ul style="list-style-type: none">- Ingeniería Eléctrica- Ingeniería Mecánica- Electrónica e Instrumentación- Mecatrónica- Sistemas Computacionales- Comunicaciones- Energías Alternas- Nuevas Tecnologías- Administración de la Tecnología- Sistemas de Control	<ul style="list-style-type: none">- Conferencias magistrales- Ponencias técnicas con comité de revisión- Paneles de discusión- Cursos tutoriales- Exposición Industrial- Programa turístico para acompañantes

Más información visite:
<http://www.ciindet.com.mx/>