



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

CENTRO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES Y
METALURGIA

**“PRODUCCIÓN POR ALEADO MECÁNICO
DE LOS COMPUESTOS CaMnO_3 Y SrMnO_3 Y
SU CARACTERIZACIÓN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO

DE

**INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

JOSUE EFRAIN MENDOZA ALVAREZ

ASESOR:

DR. OSCAR COREÑO ALONSO (CIMyM-UAEH)

PACHUCA HGO.

JUNIO 07

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

El Sr. Manuel Arturo Mendoza Lara por que su fe en mi me enseñó a tener fe en mi mismo y al que algún día alcanzaré en la eternidad, a la Sra. Magdalena Álvarez peña por amarme tal como soy y por los sacrificios que ella aún sigue haciendo.

A MIS HERMANAS

Laura Elena y Abigail, por apoyarme en todos mis proyectos y locuras, también por estar conmigo.

A MIS SOBRINOS

Azahel, Misael y Valeria por darme la fuerza para seguir adelante.

AL Dr. Oscar Coreño Alonso

Por su tiempo dedicado y paciencia pero sobretodo por su amistad.

A MIS AMIGOS

Alejandro Martínez, Juan Luís Soto, Raúl Najera, Víctor Hugo Flores y Patricio, y compañeros por ser cómplices de mis aventuras.

A la **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO** por los conocimientos adquiridos durante mi estancia en esta institución.

ÍNDICE

Contenido	Pagina
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA TABLAS	III
RESUMEN	IV
JUSTIFICACIÓN	V
OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICO	VI
CAPITULO I ANTECEDENTES	1
1.1. INTRODUCCIÓN A LAS PEROVSKITAS	1
1.1.1 INFORMACIÓN SOBRE LA PEROVSKITA	3
1.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	3
1.2. CAMBIO DE ESTRUCTURA AL VARIAR LA TEMPERATURA	4
1.3. ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE LAS PEROVSKITAS	5
1.4. INTERACCIÓN DE DOBLE INTERCAMBIO Y MAGNETO RESISTENCIA COLOSAL.	6
1.5. MECANOSINTESIS	8
1.5.1. ANTECEDENTES	8
1.5.2. LAS TÉCNICAS	9
1.5.3 BASES CIENTÍFICAS PARA LA FORMACIÓN DE FASES META ESTABLES.	10
1.5.3.1 SOLUCIONES SÓLIDAS SOBRESATURADAS	11
1.5.3.2 ALEACIONES AMORFAS	12
1.5.3.3 REACCIONES MECANOQUÍMICAS	13
1.5.4 MATERIALES NANOCRISTALINOS	14
1.5.5 APLICACIONES POTENCIALES	17
1.6 EXPLICACIÓN DE LA MECANOSÍNTESIS BASADA EN EL MODELO DE ORBITALES MOLECULARES	17

1.7 ALTAS PRESIONES QUIMICAS EN ESTADO SOLIDÓ	20
1.7.1 MODIFICACIONES ESTRUCTURALES INDUCIDAS POR PRESIÓN	22
1.7.2 ALTAS PRESIONES Y LA SINTESIS DE NUEVOS MATERIALES	22
1.7.2.1. EL EFECTO DE LA DENSIFICACIÓN	22
1.7.2.2. LA ESTABILIZACIÓN DE LOS PRECURSORES	23
1.7.2.3 SÍNTESIS DE NUEVAS COMPOSICIONES A TRAVÉS DE DIFERENCAS EN COMPRESIBILIDAD ATÓMICA	24
1.7.2.4 ESTABILIZACIÓN DE LOS ESTADOS MÁS ALTOS DE VALENCIA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN BAJO ALTAS PRESIONES DEL OXÍGENO	24
1.7.3 EL DESARROLLO DE REACCIONES SOLVOTÉRMICAS	24
1.8 FACTORES QUE AFECTAN EL AM	25
1.8.1 PARAMETROS DEL MOLINO	25
1.8.1.1 ENERGÍA DE IMPACTO	25
1.8.1.2 TAMAÑO DE LAS BOLAS DE MOLIENDA	25
1.8.1.3 RELACIÓN PESO BOLA/ PESO POLVO (RBP)	25
1.8.1.4. VELOCIDAD	26
1.8.2 TEMPERATURA	27
1.8.3 ATMÓSFERA	29
1.8.4 CONTAMINACIÓN	29
CAPITULO II EXPERIMENTACION	30
2.1 EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO	30
2.1.1 MATERIA PRIMA	30
2.1.2 EQUIPO	30
2.1.2.1 EQUIPO PARA ALEADO MECÁNICO (AM)	30
2.1.2.2 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN	31
2.1.2.2.1 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X (DRX)	31
2.1.2.3 LA LEY DE BRAGG	33
2.1.2.4 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	35
2.1.2.5 ANALIZADOR TERMICO DIFERENCIAL (TGA/SDTA)	37

2.1.2.6 EQUIPO DE SEGURIDAD E HIGIENE	38
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
2.3. CARACTERIZACIÓN	39
2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	40
2.5. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	40
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION	41
3.1 DIFRACCION DE RAYOS X	41
3.2 CALORIMETRIA DIFETRENCIAL DE BARRIDO	48
3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO	50
3.4 TRANSFORMACION DE LA FASE DURANTE EL CALENTAMIENTO	52
CONCLUSIONES	53
TRABAJO PENDIENTE	54
APENDICE	55
BIBLIOGRAFIA	58

LISTA DE FIGURAS

	Pagina
FIGURA 1.1. Estructura de la perovskita cúbica	2
FIGURA 1.2. Cambios de estructura al variar la temperatura	4
FIGURA 1.3. Estructura Cúbica Ideal de la Perovskita	5
FIGURA 1.4. diagrama de fase de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. caf: antiferromagnetico cantedo; fmi: ferromagnético aislante; co: orden de carga; fmm; ferromagnético metálico; af: antiferromagnetico	6
FIGURA.1.5. estructura de bandas para el sistema $\text{A}^{3+}_{1-x}\text{B}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$, $x=0.3$. Se observa el gap energético en el nivel de Fermi Para una de las configuraciones de spin en le estado FM	8
FIGURA.1.6. Una correlación entre la solubilidad sólida y el radio atómico Para aleaciones base-cobre	12
FIGURA 1.7. Como la deformación induce las reacciones químicas	19
FIGURA.1.8. Efectividad de la aleación en función de las RPM del atricionador para un número constante de revoluciones.	26
FIGURA.1.9. Espectro de difracción de rayos-X para una mezcla de polvos de $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ sometida a 100 hrs. de AM.	28
FIGURA.1.10. Entalpía total ΔH_t vs tiempo de molienda para los Compuestos Fe_2B y NiZr_2 .	28
FIGURA. 2.1. Molino de bolas de alta energía.	31
FIGURA. 2.2. Esquema del proceso de difracción de rayos X.	32
FIGURA. 2.3. Esquema de un tubo de rayos X.	33
FIGURA. 2.4. Demostración de la ley de Braga	34
FIGURA. 2.5. Difractómetro de rayos X	35
FIGURA 2.6. Calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo.	36
FIGURA. 2.7. Esquema de un aparato de DSC	36
FIGURA 2.8. Analizador térmico TGA/DTA.	38
FIGURA.2.9. Etapa del aleado mecánico en seco de los polvos CaO , Mn_2O_3 , SrO .	39

FIGURA 3.1. Difractogramas de polvos iniciales de a) Mn_2O_3 , b) CaO y c) SrO .	41
FIGURA.3.2. Difractograma de polvos $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidos a) 4.5 hr y b) 13.5 hr.	42
FIGURA 3.3. Difractograma de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ d) 0.4, e) 0.1 y f) 0.3.	43
FIGURA.3.4. Difractogramas de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ a) 0.5, b) 0.6, c) 0.7,	43
FIGURA 3.5. Grafica de distancia interplanar vs fracción x de Ca^{2+}	46
FIGURA.3.6. Gráfica DSC de mezclas de polvos molidos 4.5 hr a) $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, b) $2\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, y $2_x\text{CaO} +$ $2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ c) 0.1	49
FIGURA.3.7. Gráfica DSC de mezclas de polvos molidos 4.5 hr $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ d) 0.2, e) 0.3.	49
FIGURA.3.8. Gráficas TGA de mezclas de polvos molidos 4.5 hr a) $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, b) $2\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, y $2_x\text{CaO} +$ $2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ c) 0.1	50
FIGURA.3.9. Gráficas TGA de mezclas de polvos molidos 4.5 hr. $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ d) 0.2, e) 0.3	51
FIGURA.3.10. Gráfica TGA de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x =$ a) 0.1 y b) 0.3, molidos 4.5 hr.	51
Figura.3.11. Patrones de DRX de las mezclas $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = 0.1$, a) molidas durante 4.5 hr y b) calentadas adicionalmente 426°C durante 30 min.	52

LISTA TABLAS

	Pagina
Tabla.1.1. lista de los diversos tipos de elementos que pueden ser A y de B.	2
Tabla.1.2. Fe, Co, Ni, Cu: los estados de oxidación inusuales de los metales de la transición estabilizados bajo altas presiones del oxígeno.	23
Tabla.3.1. Ficheros JCPDF 24-1220 y JCPDF 23-1413 para las fases $\text{SrMnO}_{2.5}$ y SrMnO_3 .	44
Tabla.3.2. distancias interplanares.	46
Tabla.3.3. factor de tolerancia para $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (Mn 4+) y para $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5}$ (Mn 3+)	48

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron los compuestos $\text{SrMnO}_{2.5}$ y/o SrMnO_3 ; $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ y/o $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5}$ $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.7$, por Aleado Mecánico (AM) en un molino de bolas de alta energía. Los polvos obtenidos por AM fueron molidos durante un tiempo de 4.5 hrs. En estas moliendas, se detectaron por difracción de rayos x las fases $\text{SrMnO}_{2.5}$ ortorrómbica y SrMnO_3 cúbica.

Se hizo DSC por dos motivos: primero, para ver la estabilidad térmica de los productos formados y segundo, para ver si después del tratamiento térmico se podía identificar sólo una fase por difracción de rayos X, los análisis de DSC se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 550 °C,.

Se realizó TGA hasta 1300°C para ver la estabilidad térmica de las muestras, Los análisis de TGA se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 525 °C y de 25 a 1300°C.

JUSTIFICACIÓN

El estudio de las Perovskitas Manganitas del grupo $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ha recibido atención especial debido a los reportes de propiedades de Magnetorresistencia Colosal (GMR), de los miembros de esta familia de compuestos. Dentro de esta familia, los compuestos CaMnO_3 y SrMnO_3 han sido objeto de estudios teóricos para predecir la constante dieléctrica estática ϵ_0 que es un parámetro importante en la determinación de las energías de enlace polarónicas. En este trabajo se estudiará la factibilidad de producir por la técnica de mecano-síntesis los compuestos anteriormente citados con composiciones $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, con fracción de Ca $X=0.0, 0.1, \dots, 0.7$, y hacer la caracterización de los productos obtenidos.

OBJETIVO GENERAL

Producir por A.M. los compuestos CaMnO_3 , SrMnO_3 y $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, con diferentes composiciones de Ca $X=0.0, 0.1, \dots, 0.7$ y caracterizar los productos obtenidos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Producir el compuesto CaMnO_3 por aleado mecánico.
- 2.- Producir el compuesto SrMnO_3 por aleado mecánico.
- 3.- Producir el compuesto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ por aleado mecánico.
- 4.- Caracterizar los productos obtenidos en los incisos 1,2 y 3.

CAPITULO I

1.1 INTRODUCCIÓN A LAS PEROVSKITAS

Las perovskitas son una familia amplia de cerámicas [1] cristalinas que derivan su nombre de un mineral conocido como perovskita. El material de partida, perovskita, primero fue descrito en el 1830's por el geólogo Gustav Rose, quien la nombró en honor a un famoso mineralogista ruso, el conde Lev Aleksevich von Perovski.

Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 que reciben su nombre de un óxido de Ca y Ti de estructura cúbica, el $CaTiO_3$. Una de las características distintivas de las perovskitas respecto a otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba^{2+} , el K^{1+} y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes (más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica) capaces de ocupar el sitio B. en la tabla 1.1 se listan algunos de los elementos que pueden ocupar las posiciones A y B. Todas estas modificaciones estructurales le confieren a las perovskitas muchas de sus interesantes propiedades magnéticas y eléctricas.

La perovskita es el mineral más abundante en la tierra y ha sido de mucho interés para los geólogos por las pistas que encierran sobre a la historia del planeta. Se cree que el manto más bajo de la tierra es similar al manto superior, así que el interés de los geólogos recae aquí. El manto superior es 80% (Mg, Fe) SiO_3 y el manto inferior se cree que puede ser igual y otra teoría sostiene que es 90-100% de esta perovskita [1].

La principal estructura de la perovskita que se encuentra en materiales ferro eléctrico es una estructura cúbica simple que contiene tres iones diferentes de la forma ABO_3 . Los átomos de A y de B representan iones de valencia 2^+ y 4^+ , respectivamente, mientras que el átomo de O es el ión Oxígeno 2^- . Esta estructura ABO_3 en un sentido general puede ser pensada como cúbica centrada en caras (CCF) con los átomos de A en las esquinas y los átomos de O en las caras. El átomo de B está situado en el centro de la red. Éste átomo de A es el más grande de los átomos y por lo tanto aumenta el tamaño total de la estructura ABO_3 (FCC). Consecuentemente, hay

posiciones mínimas de energía en el centro del octaedro original que se puede ocupar por el átomo de B. El desplazamiento de este átomo debido a los campos eléctricos aplicados hace que la estructura pueda ser alterada, creando dipolos eléctricos.

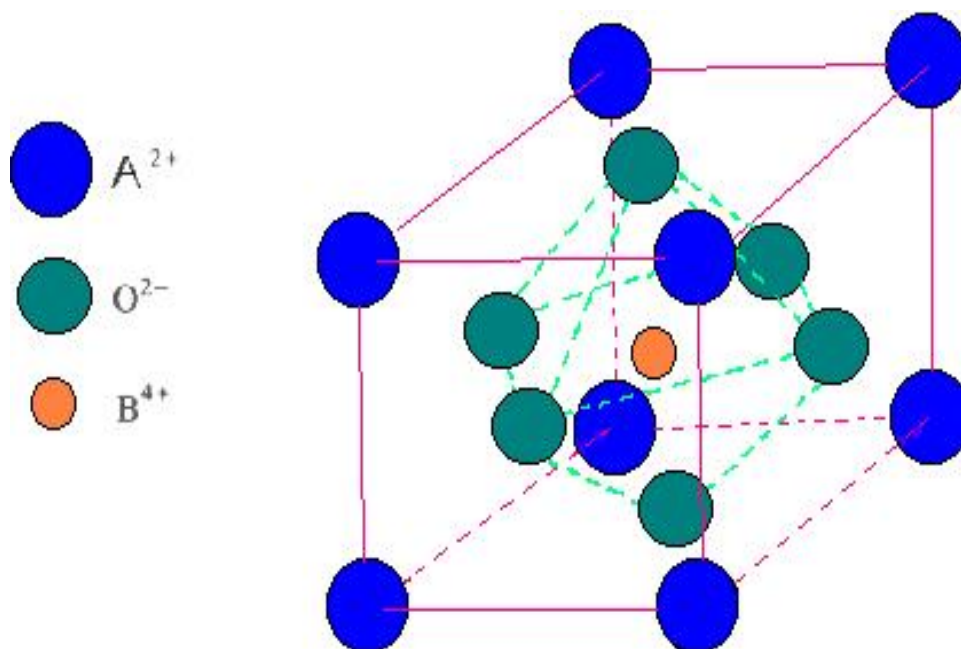


FIGURA 1.1 Estructura de la perovskita cúbica

Tabla 1.1 Lista de los diversos tipos de elementos que pueden ser A y de B

Sitios A Dodecahédricos	Sitios B Octahédricos
• Na^+ • K^+ • Rb^+ • Ag^+ • Ca^{2+} • Sr^{2+} • Ba^{2+} • Pb^{2+} • La^{3+} • Pr^{3+} • Nb^{3+} • Bi^{3+}	• Li^+ • Cu^{2+} • Mg^{2+} • Ti^{3+} • V^{3+} • Cr^{3+} • Mn^{3+} • Fe^{3+} • Co^{3+} • Co^{3+} • Ni^{3+} • Ni^{3+}

Tabla 1.1 continuación.

• Ce⁴⁺ • Th⁴⁺	• Rh³⁺ • Ti⁴⁺ • Mn⁴⁺ • Ru⁴⁺ • Pt⁴⁺ • Nb⁵⁺ • Ta⁵⁺ • Mo⁶⁺ • W⁶⁺
--	--

1.1.1 INFORMACIÓN SOBRE LA PEROVSKITA

Fórmula Química: CaTiO₃,

Clase: Óxidos e hidróxidos

Grupo: Perovskita

1.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

- El color es variable negro, marrón, gris y de anaranjado amarillo.
- El lustre es submetálico a adamantino, de grasiento aceroso.
- Transparencia: Los cristales son opacos.
- El sistema cristalino es ortorrómbico (pseudocúbico).
- Los hábitos cristalinos incluyen cristales estriados comúnmente pseudocúbicos, también encontrado aplanado, granular y masivo.
- El clivaje (separación directa de planos cristalinos por ruptura de enlaces) es imperfecto en una dirección.
- La fractura es concoidal.
- La dureza es 5.5
- La gravedad específica es 4.0 (debajo del promedio para los minerales metálicos)
- La raya es blanca a gris.
- los minerales asociados incluyen la clorita, la serpentina, la melilita, la andradita, la nefelina, el esfeno, y la leucita.

1.2 Cambio de Estructura al variar la Temperatura

Conforme cambia la temperatura, las dimensiones cristalográficas cambian debido a las distorsiones de los octaedros. Esto produce transformaciones de la estructura cristalina de la perovskita. Estas diversas estructuras cristalinas son: cúbica, tetragonal, ortorrómbica, y rombohedral (ver figura 1.2). Consecuentemente, los octaedros distorsionados se asocian y se puede alcanzar una polarización espontánea muy grande. Esta polarización espontánea grande conducirá a una constante dieléctrica grande, con dependencia sensible de la temperatura. Entiéndase por polarización cuando se aplica un campo eléctrico aun material las cargas transportadas tales como los iones, electrones y electrón holees van a ser desplazados y su desplazamiento reclasifica en dos categorías:

- cargas transportadas que emigran microscópicamente bajo la influencia de un campo eléctrico provocando que la corriente fluya a través del material.
- cargas transportadas, que son elevadas o ligadas a posiciones específicas y migran solamente de manera microscópica bajo la influencia de un campo externo [10].

Los orígenes de la polarización se pueden clasificar en cuatro categorías:

- polarización interfacial.
- polarización orientada.
- polarización iónica.
- polarización electrónica.

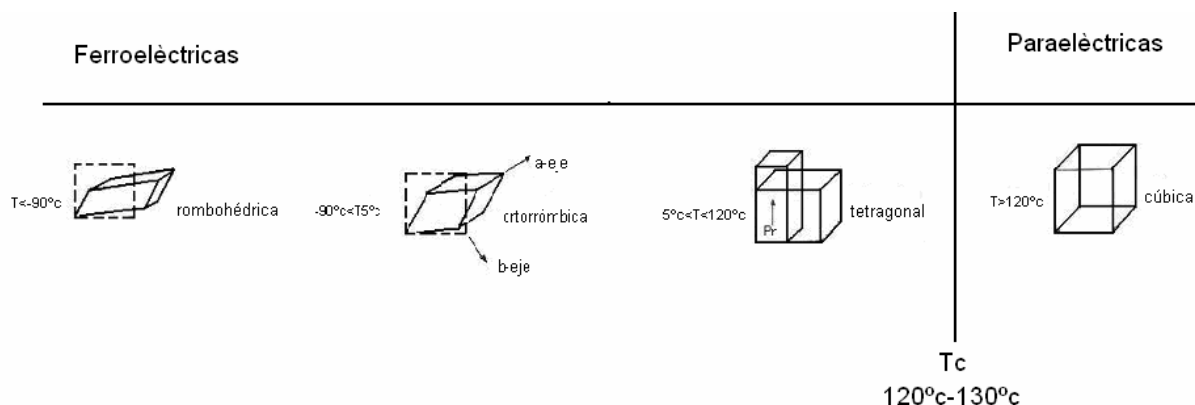


FIGURA 1.2 cambios de estructura al variar la temperatura.

1.3. Estructura Cristalográfica de las Perovskitas

En la figura 1.3 se muestra la estructura cúbica ideal de un óxido con estructura de perovskita [2]. En esta representación, alterna a la mostrada en la figura 1.1, el catión A ocupa la posición central del cubo, los cationes B los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas. El catión A presenta una coordinación dodecaédrica, mientras que el catión B se encuentra rodeado de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares BO_6 de tal forma que el ángulo de enlace B-O-B es de 180° .

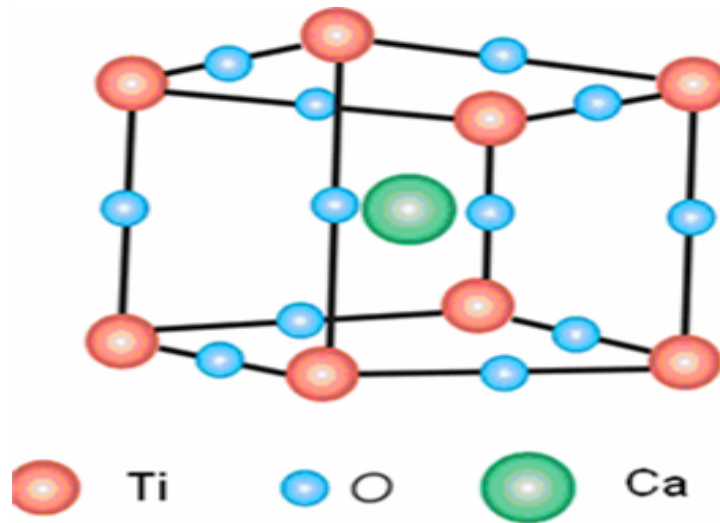


FIGURA 1.3 Estructura Cúbica Ideal de la Perovskita

En general en las perovskitas ABO_3 aparecen tres distorsiones fundamentales:

- 1.- Desplazamiento de los cationes de su posición de equilibrio.
- 2.- Distorsión de los octaedros BO_6 debido, por ejemplo, a la presencia de un ión Jahn-Teller.
- 3.- Giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Esta última distorsión debido al giro de los octaedros es la de mayor importancia cuando se determina el grupo especial de simetría al que pertenece la perovskita. Cuando uno de los octaedros de la perovskita gira, causa el giro de los octaedros vecinos, que puede expresarse como una combinación de giros alrededor de los ejes del octaedro. Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura de perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación

octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. En un óxido este requisito establece unos límites inferiores para el radio de los cationes A y B en 0.90 Å y 0.51 Å respectivamente. Goldschmidt caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente expresión.

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Donde t es el "factor de tolerancia" y r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones. La estructura cúbica ideal presenta valor $t = 1$. Un valor del "factor de tolerancia" menor que 1 produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros MnO_6 . Según el eje de la celda cúbica primitiva alrededor del cual se produce el giro de los octaedros resulta un determinado grupo especial de simetría.

1.4.- Interacción de Doble Intercambio y Magneto Resistencia Colosal.

La interacción magnética fundamental en los óxidos de manganeso con valencia mixta, del tipo manganita, es la interacción de doble intercambio. La serie mejor conocida es la que presenta la composición: $La_{1-x}Ca_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO_3$ y cuyo diagrama de fases magnéticas se muestra en la figura 1.4.

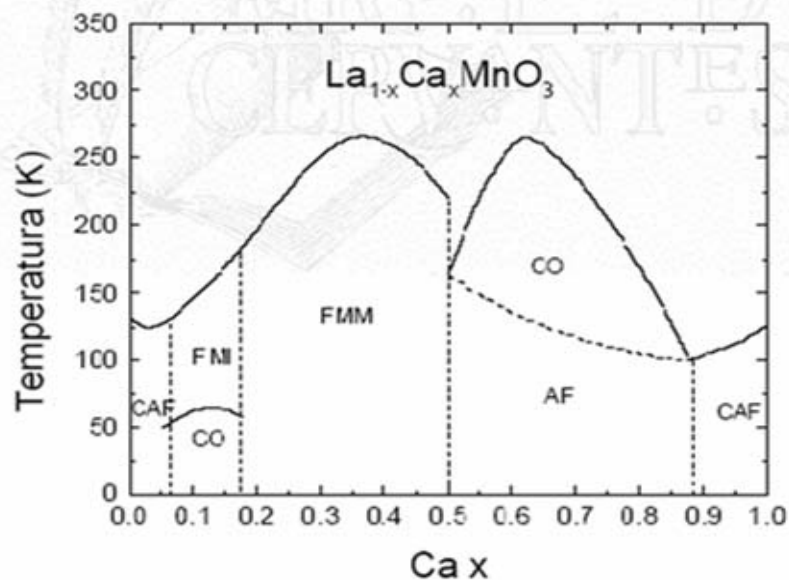


FIGURA 1.4 Diagrama de fase de la serie $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. CAF: Antiferromagnético Canted; FMI: Ferromagnético aislante; CO: orden de carga; FMM; Ferromagnético Metálico; AF: antiferromagnético

El compuesto LaMnO_3 ($x=0$) es un aislante que sufre una transición magnética desde un estado paramagnético (PM) de alta temperatura a un estado antiferromagnético (AF) a $T_N=1400\text{K}$ por debajo de esa temperatura el spin de cada uno de los iones Mn^{3+} se alinea ferromagnéticamente (FM) en los planos perpendiculares a la dirección c del cristal, pero las direcciones de los momentos están antiparalelos entre planos (AF tipo A). El efecto Jahn-Teller (JT) estático y cooperativo que establece para romper la degeneración orbital del doblete e_g en los Mn^{3+} , introduce una interacción de súper intercambio fuertemente anisotrópica entre estos iones, lo que provoca la aparición de un ordenamiento orbital (OO) y da lugar a la estructura magnética observada.

El dopaje con Ca en LaMnO_3 produce un aumento en la conductividad y la aparición de un momento magnético espontáneo a baja temperatura. En el intervalo de composición $0 < x < 0.2$ existen varias estructuras magnéticas, algunas de las cuales no están todavía perfectamente descritas. Alrededor de $x=0.2$ el compuesto se hace FMM por debajo de T_c y PMI a temperatura mayores (ver figura 1.4). Este comportamiento se mantiene hasta un grado de dopaje $x=0.5$, a partir del cual predominan las estructuras antiferromagnéticas, que en muchos casos coexisten con el orden de carga. En el otro extremo de la serie ($x=1$), el compuesto CaMnO_3 también es AF por debajo de $T_N=131\text{K}$, aunque la ausencia de los iones JT hace que en este caso cada uno de los iones Mn^{4+} establezca una interacción de súper intercambio AF con cada uno de sus primeros vecinos (AF tipo G).

El intervalo relevante para la magneto resistencia colosal (CMR) entre $0.2 \leq x \leq 0.5$, donde el material es FMM y los electrones de conducción presentan una polarización de spin del 100% (comportamiento semimetálico) por debajo de T_c . J.H. Park. Demostró que la densidad electrónica de estados en el nivel de Fermi de estos materiales está completamente polarizada, es decir, presenta una diferencia energética (Gap) entre las dos configuraciones de spin posibles ($\uparrow$ o bien $\downarrow$) tal como se ilustra la figura 1.5. Este comportamiento semimetálico de las manganitas, que es una consecuencia del elevado valor de la energía de intercambio intra-atómico de Hund ($J_H=2.5\text{eV}$), determina algunas de las propiedades más interesantes de estos compuestos tales como la magnetorresistencia intergranular a baja temperatura.

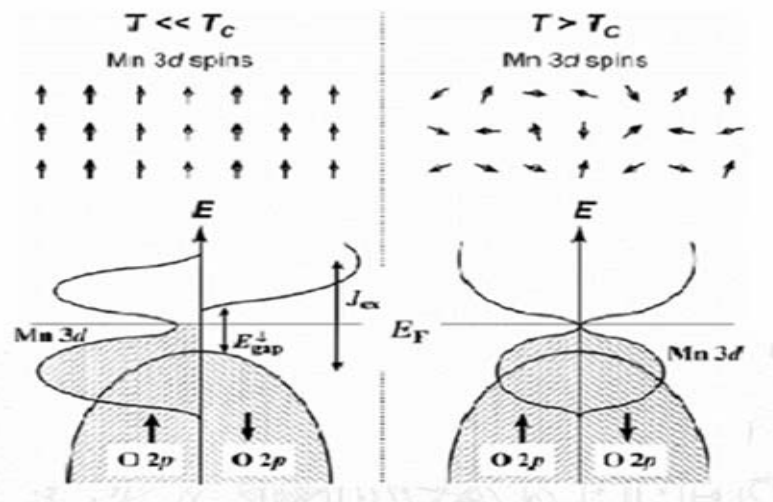


FIGURA 1.5 estructura de bandas para el sistema $A^{3+}_{1-x}B^{2+}_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO_3$, $x=0.3$. Se observa el gap energético en el nivel de Fermi para una de las configuraciones de spin en le estado FM

1.5-MECANOSINTESIS

1.5.1. Antecedentes [3]

El procesamiento mecánico de materiales ha atraído la atención de un número importante de científicos y de ingenieros en las décadas pasadas debido a la posibilidad de producir materiales que son mejores y de perfeccionar los ya existentes. Estos métodos pueden ser rastreados al proceso mecanoquímico tradicional con una larga historia y al aleado mecánico (y sus diferentes variaciones), que comenzó a finales de los años 60. Estos dos grupos de proceso tienen capacidades algo similares y producen una variedad de materiales con fases estables y/o metaestables en forma de polvo. Así, los productos y las aplicaciones tecnológicas que pueden emerger de estas técnicas estarán basados ya sea en el polvo que resulta o la forma obtenida consolidando el polvo.

La aleación mecánica (AM) comenzó como una necesidad industrial en 1966 para producir superaleaciones de níquel y hierro reforzadas con óxidos dispersos (ODS) para aplicaciones en la industria aeroespacial. Solamente durante la última década y media, la "ciencia" de esta tecnología de proceso, al parecer simple, ha comenzado a ser investigada. Los progresos en la ciencia y las aplicaciones potenciales del AM se pueden encontrar en varias revisiones, monografías, y memorias de congresos recientes.

La mecanoquímica (MQ) es el término aplicado al proceso en el cual las reacciones químicas y las transformaciones de fase ocurren debido al uso de la

energía mecánica. Este es un proceso muy viejo, con la primera publicación fechada en 1894 [8]. Mientras que las bases científicas de la MQ fueron investigadas desde el principio, los usos para los productos mecanoquímicos fueron dándose en forma lenta, sobre todo por las limitaciones en la productividad de los reactores mecanoquímicos, la pureza de los productos y más importante, el costo del proceso. Las reacciones mecanoquímicas incluyen la síntesis de nuevos materiales, reacciones de reducción/oxidación, reacciones de intercambio, de descomposición de compuestos, y transformaciones de fase en sólidos inorgánicos y orgánicos. El fenómeno general de la activación mecánica de sólidos ha sido un tema popular de investigación en Alemania, en la ex-URSS y en Europa Oriental. Esta investigación se concentra tanto en los aspectos fundamentales de mecanoquímica como en los usos potenciales de los materiales producidos por las reacciones mecanoquímicas.

1.5.2. LAS TÉCNICAS

La aleación mecánica y el proceso mecanoquímico son técnicas de proceso (de estado sólido) de polvos secos y se han utilizado para sintetizar una amplia variedad de fases de equilibrio y meta-estables en materiales comercialmente útiles e interesantes desde el punto de vista científico. Aunque los principios generales y los molinos para la operación en ambas técnicas son similares, la diferencia principal entre las dos técnicas es que mientras en una reacción química ocurre en la MQ, tal reacción no necesita ocurrir en el AM. Desde mediados de los años 60 se ha empleado esta técnica para sintetizar una amplia variedad de fases intermedias cristalinas y de quasicristales, de soluciones sólidas sobresaturadas, y de aleaciones amorfas o en estado vítreo. Materiales nanocristalinos (con un tamaño de grano de algunos nanómetros, típicamente, menor que 100 nm) también son producidos por AM de mezclas de polvo. Además, se ha reconocido que esta técnica se puede utilizar para inducir reacciones químicas (de desplazamiento) en mezclas de polvo a temperatura ambiente o a temperaturas mucho más bajas que las requeridas normalmente para sintetizar metales puros. La técnica empleada comercialmente fue desarrollada por John S. Benjamin y sus compañeros de trabajo alrededor de 1966 para desarrollar una aleación que combinaba el reforzamiento con óxidos dispersos a partir de la precipitación de fase γ' (es una celda ccc que contiene átomos de Al y Ni, los átomos de Al están localizados en las esquinas de la celda y los átomos de Ni están localizados en las caras de la celda) para mejorar una superaleación base-

níquel para su aplicación en turbinas de gas. Puesto que los óxidos no se podían dispersar en estado líquido, era necesaria una técnica de proceso de estado sólido. Así, el AM debe su origen a una necesidad industrial. Una de las ventajas más grandes del AM es la síntesis de nuevas aleaciones, por ejemplo, la aleación de elementos normalmente inmiscibles, que no es posible efectuar por ninguna otra técnica. Esto es porque el AM es una técnica de proceso totalmente de estado sólido y, por lo tanto, las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no se aplican aquí.

El proceso consiste típicamente en cargar la mezcla de polvo y los medios de molienda (generalmente de cerámica, de acero endurecido, o de bolas de carburo de tungsteno) en un contenedor de acero inoxidable (o de cerámica), sellado bajo atmósfera protectora de argón (para evitar/minimizar la oxidación o la nitruración (reacciones con nitrógeno) durante la molienda) durante el periodo de tiempo deseado. Se puede agregar cerca de 1-2 % en peso de un agente de control de proceso (ACP) (usualmente ácido esteárico) para prevenir la soldadura en frío excesiva entre las partículas de polvo, especialmente cuando se muelen polvos de metales dúctiles. Los tipos de molinos usados generalmente son molinos Spex en donde cerca de 10 g de polvo se pueden procesar a la vez; atricionadores donde una cantidad grande de alrededor de algunos cientos de gramos de polvo se puede procesar a la vez; molinos planetarios de bolas de alta energía (muchos de ellos de construcciones originales), molinos vibratorios (algunas de ellos pueden estar en operación continua y tienen capacidades relativamente grandes); y molinos Fritsch Pulverisette donde el polvo en más de un contenedor puede ser procesado simultáneamente. Los tiempos requeridos para el procesamiento son cortos en los molinos planetarios de bola de alta energía y en los molinos Spex, mientras que son más largos en los atricionadores o los molinos Fritsch.

1.5.3 BASES CIENTÍFICAS PARA LA FORMACIÓN DE FASES METAESTABLES

Consideraremos ahora la formación de soluciones sólidas sobresaturadas y de aleaciones amorfas por AM de mezclas de polvos elementales. Si uno comienza con polvos prealeados, en vez de polvos elementales mezclados, el proceso se conoce como molienda mecánica (MM). No ha habido ningún informe sobre aplicaciones de las aleaciones amorfas o de las soluciones sólidas de composición fuera del equilibrio producidas por AM/MM [3].

1.5.3.1 SOLUCIONES SÓLIDAS SOBRESATURADAS

Se han producido soluciones sólidas de composición fuera del equilibrio por AM en varios sistemas de aleación. El aumento en solubilidad sólida se puede entender con base a las reglas de Hume-Rothery, donde los tamaños atómicos relativos, las estructuras cristalinas, y las electronegatividades del solvente y del soluto desempeñan un papel importante. La correlación entre la solubilidad sólida y el radio atómico se presenta en fig. 1.6 para aleaciones base-cobre. Se puede observar que se logra un aumento en la solubilidad sólida solamente cuando el factor del tamaño atómico ($<15\%$) y la condiciones de estructuras cristalinas similares se satisfacen. La solubilidad sólida es muy limitada cuando estas condiciones no están satisfechas o cuando la estructura cristalina es diferente. Resultados similares se han obtenido también en otros sistemas de la aleación. Varias teorías han sido propuestas para explicar la formación de soluciones sólidas sobresaturadas por AM. Se reportó que la solubilidad sólida se podría aumentar hasta la composición en la cual comienza a formarse una fase amorfa, es decir, el límite de la solubilidad sólida está determinado por el equilibrio metaestable entre la solución sólida sobresaturada y la fase amorfa. Otra teoría es que el límite de solubilidad sólida está determinado por el equilibrio entre el intermezclado debido a las fuerzas cortantes durante la molienda y la descomposición de la solución sólida debido a los saltos activados térmicamente. Si la proporción de estos dos, designado por factor γ , es muy pequeña, la difusión activada térmicamente conducirá al sistema al equilibrio y no se obtiene ninguna sobresaturación. Por otra parte, para valores muy grandes de γ , se obtiene una solución sólida completamente desordenada. Se acepta ahora que la razón más importante del aumento en solubilidad sólida es la formación de nanoestructuras durante la molienda. Se espera que la fracción elevada del volumen de átomos resida en los límites de grano en estos materiales de grano ultrafino aumente la difusión y, por lo tanto, aumente la solubilidad sólida. Aunque las teorías antes mencionadas explican los aumentos de la solubilidad sólida observados en algunos casos, todas las teorías no pueden explicar las en todos los sistemas de la aleación [3].

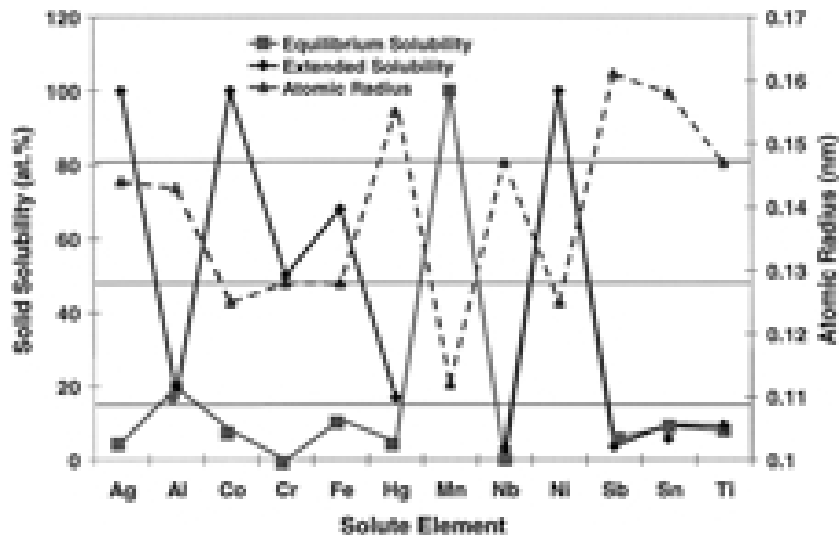


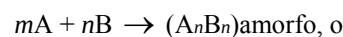
FIGURA.1.6 Una correlación entre la solubilidad sólida y el radio atómico
Para aleaciones base-cobre

1.5.3.2 ALEACIONES AMORFAS

La amorfización es uno de los fenómenos mas frecuentemente reportados en mezclas de polvos aleados mecánicamente. De hecho, el informe de la formación de una fase amorfa en una mezcla elemental de polvos de Ni y de Nb [9] aleados mecánicamente proporcionó el ímpetu para una actividad creciente y para que se desarrollaran investigaciones científicas detalladas en esta área.

Se ha reportado que las aleaciones amorfas se pueden formar por AM de mezclas de polvos elementales o por la MM de mezclas de compuestos intermetálicos, o de compuestos estequiométricos (intermetálicos). Se reportado que cualquier aleación se puede hacer amorfa bajo condiciones apropiadas de molienda. Sin embargo, se debe observar que la contaminación del polvo durante la molienda podría ser un factor importante que contribuya a la formación de una fase amorfa por AM, por lo menos en algunos casos [9].

Las fases amorfas se pueden formar a partir de mezclas de polvos elementales, directamente o vía la formación de una fase intermetálica. Por ejemplo,



En algunos casos, se ha reportado la formación de una solución sólida en las etapas iniciales de mezclado de los polvos elementales, la cual al continuar moliéndose se vuelve amorfa. En algunos otros casos, se ha reportado que la secuencia de la formación de fases es [3].

mezcla de polvos elementales → intermetálico → fase amorfa

Si se forma una solución sólida o un compuesto intermetálico antes de la amorfización, depende de las energías libres relativas de las dos fases en competencia. Por otra parte, la amorfización en aleaciones ordenadas parece seguir la secuencia:

fase ordenada → fase desordenada → estructura de grano fino (fase nanocristalina) → fase amorfa

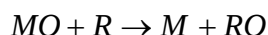
Los requeridos para la amorfización dependen de las variables de proceso, pero son generalmente más cortos durante la MM que durante el AM, porque durante la MM no necesita ocurrir el aleado. Así, parece haber muchas rutas para la formación de una fase amorfa por AM/MM.

El mecanismo de amorfización de AM no se entiende claramente, pero se cree que una reacción de estado sólido similar a la observada en películas finas ocurre en los polvos aleados mecánicamente. Durante la MM, sin embargo, se piensa que la desestabilización de la fase cristalina ocurre por la acumulación de defectos estructurales tales como vacancias, dislocaciones, límites de grano, y fronteras de antifase. La disminución continua de tamaño de grano (y el aumento consiguiente en área del límite de grano) y una expansión de la red también contribuiría al aumento en la energía libre del sistema. La contaminación del polvo es una cuestión de preocupación durante la molienda y por lo menos algunos de los reportes indican que la formación de fases amorfas se pueden atribuir a la presencia de cantidades substanciales de impurezas. Evitando la contaminación produjo la formación solamente de una fase cristalina [3].

1.5.3.3. REACCIONES MECANOQUÍMICAS

Las reacciones mecanoquímicas incluyen síntesis, reacciones de intercambio, reacciones de reducción/oxidación, descomposición de compuestos y transformaciones de fase en química inorgánica y orgánica. Boldyrev ha demostrado

que la activación mecánica es responsable de un cambio en la reactividad en estado sólido debido a la introducción de defectos específicos que desempeñan un papel crítico en las reacciones químicas. Por ejemplo, se ha demostrado que las dislocaciones generalmente aumentan los límites de solubilidad sólida, mientras que los defectos puntuales son importantes en reacciones de la descomposición. De acuerdo con estos principios, es posible optimizar el diseño de los molinos para procesos de reacciones específicas. Las reacciones de intercambio estudiadas hasta ahora por MQ se pueden representar por una ecuación del tipo:



Donde un óxido metálico (MO) es reducido por un metal más reactivo (reductor, R) al metal puro M. También se han reducido cloruros y sulfuros metálicos a metales puros de esta manera [9]. Estas reacciones se caracterizan por un cambio negativo grande en la energía libre y son, por lo tanto, termodinámicamente factibles a la temperatura ambiente. Sin embargo, todavía hoy existe la necesidad de estudio y entendimiento detallados de los mecanismos que influyen en forma mecánica en la reacción química.

1.5.4 MATERIALES NANOCRISTALINOS

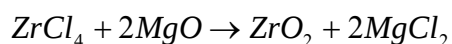
Es difícil acentuar demasiado la importancia de los materiales nanocristalinos para el desarrollo moderno de la tecnología. Los materiales nanocristalinos son probablemente los materiales más ampliamente estudiados por los procesos de AM y de MQ. Desde finales de los 80's, se han realizado un gran número de investigaciones para sintetizar materiales nanocristalinos por MQ, AM y por otras técnicas.

Un parámetro tecnológico importante para utilizar los materiales en polvo es la distribución de tamaño de partícula (DTP) de los polvos nanocristalinos; en este campo, la técnica de la condensación desde la fase vapor ha demostrado ser mejor que el AM (tal técnica consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada, o en forma de polvos). La comercialización de los materiales nanocristalinos se ha buscando sobre todo para los materiales sintetizados por los métodos de precipitación química o por condensación desde la fase vapor (Nanophase Technologies Corp., Nanotechnology, Argonide Inc., etc.) debido al

buen control de parámetros del proceso, de la pureza relativamente elevada y a la productividad alcanzados en estos métodos.

Las reacciones de estado sólido implican la formación de una fase producto en las interfaces de los reactivos. El crecimiento adicional de la fase producto implica la difusión de los átomos de la fase reactivo a través de la fase producto, que constituye una barrera que evita que haya más difusión. Por lo tanto, se requieren altas temperaturas para que ocurra la reacción a velocidades razonables. La activación mecánica puede proporcionar los medios para aumentar la cinética de la reacción debido a la generación de superficies limpias y frescas (resultado de fractura), de aumento de la densidad de defectos, y de la reducción de los tamaños de partícula. Tales reacciones se han utilizado para producir metales puros, aleaciones y compuestos a temperatura ambiente a escala de laboratorio. La comercialización del proceso puede ser posible solamente si el costo, la calidad y el control de proceso demuestran una mejora significativa sobre la tecnología existente de refinamiento de metales. El análisis de costo y capacidad se deben hacer para demostrar que la reducción mecanoquímica puede competir en forma viable con la tecnología existente de la reducción de metales. Cuando la tecnología para producir el material deseado no existe, el AM y la MQ pueden tener sus ventajas como métodos útiles para fases específicas permitiendo la fabricación de compuestos y materiales nuevos o inusuales. No obstante, el costo del material sigue siendo un parámetro muy importante y debe cumplir los requisitos del cliente.

Puesto que una alta deformación mecánica está implicada en el proceso, el producto tiene generalmente tamaños de grano en el intervalo nanométrico, por lo tanto, la MQ de nanopulvos está en desarrollo por parte de Advanced Powder Technology Pty Ltd. Usando un molino convencional de bolas (generalmente atricionadores) como reactores químicos de baja temperatura. En este proceso se produce polvo nanocristalino de ZrO_2 por molienda de bolas de una mezcla de cloruro de zirconio con MgO según la reacción:



La cinética de la reacción es substancialmente más rápida que en los métodos convencionales, debido principalmente a la activación mecánica. También se ha demostrado que es factible la síntesis de ZnS , CdS y de Ce_2S_3 por reacciones mecanoquímicas. Durante la molienda mecánica, las reacciones de estado sólido de

desplazamiento entre el cloruro metálico respectivo y el sulfuro alcalino o alcalino-térreo, fueron inducidas para producir el estado estacionario, conduciendo a la formación de nanopartículas del sulfuro del metal. Un proceso de lavado simple para quitar el subproducto cloruro produjo partículas separadas de 8 nm de ZnS, de 4 nm de CdS, y de 20 nm de Ce_2S_3 . Las partículas y los tamaños del cristalito que resultaban dependían de las condiciones de molienda, de los materiales de partida, y de la presencia de un diluyente.

Aparte de las aleaciones del ODS (reforzadas por óxidos dispersos), la técnica de AM también está siendo utilizada comercialmente para producir blancos de PVD (deposición física desde la fase vapor) para la industria electrónica por Tosoh, E.E.U.U. Esta aplicación del AM se basa en el hecho de que es mucho más fácil producir un producto químicamente homogéneo por AM que por métodos de metalurgia de lingote.

Otro uso comercial de productos aleados mecánicamente está en el uso de calentadores MRE (comida lista para comerse), que fue utilizada extensivamente durante la operación tormenta del desierto por los Estados Unidos en 1996. Estos calentadores contienen polvos aleados mecánicamente finamente molidos de magnesio y hierro, que, en contacto con agua, producen calor. Éste es un ejemplo muy bueno de la comercialización de un proceso simple.

Recientemente también se ha reportado que la compañía Zoz en Alemania y Fukuda Metal Foil and Powder Co. en Japón se han asociado para producir material aleado mecánicamente para las pinturas y soldaduras de bajo punto de fusión. La ventaja más importante del AM en estos usos está en la producción de un producto altamente homogéneo sin la presencia de cualquier efecto de segregación.

El uso de rodamientos basados en Stellite3 contra Stellite que es en general una aleación de la matriz con 50-60 % en peso de Co que contiene carburos de W y de Cr y otros compuestos, es la aplicación mas avanzada de Stellite. Este material se utiliza aunque sus características químicas y físicas, en particular, las pobres propiedades de lubricación, no son satisfactorios. Para aumentar el desempeño en el sistema de rodamientos, se agrega cerca de 0.15-0.2 % peso de plomo al baño caliente. Debido a regulaciones ambientales, éste tuvo que ser reducido dramáticamente. Para mejorar la situación, la técnica de AM se utiliza para producir Stellite avanzado. Una fase que lubrica es introducida en el material Stellite en polvo usando AM y las partículas de material compuesto son recubiertas por molienda de

alta energía para producir lingotes de material para rodamientos de aproximadamente 12 kilogramos, por sinterización en fase líquida y con la aplicación de presión isostática en caliente.

1.5.5 APLICACIONES POTENCIALES

Aparte de los usos prácticos descritos arriba, se han sugerido muchos usos potenciales para los materiales producidos por AM. Aunque no están todavía comercializadas, las aleaciones basadas en magnesio para el almacenamiento de hidrógeno procesadas por AM han despertado mucho interés.

La idea de usar estos materiales para el almacenamiento de hidrógeno fue sugerida en los años 80. Los materiales típicos para el almacenaje de hidrógeno deben tener una elevada capacidad de almacenar hidrógeno, deben tener altos índices de hidrogenación y de deshidrogenación, temperaturas reducidas de la absorción, y deben requerir muy poco o nada de tratamientos de activación. Todos estos requisitos (a excepción de la capacidad de almacenamiento) se pueden alcanzar como un tamaño de grano pequeño, que se produce fácilmente por AM. Aunque el magnesio puro tiene una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (7.6 % peso de hidrógeno como hidruro), se oxida fácilmente y, por lo tanto, se prefieren las aleaciones de magnesio al magnesio puro. La producción de aleaciones Mg-Ni que contienen una cantidad pequeña de Ni (1-2 % at.), con el Ni dispersado como partículas discretas en la matriz del magnesio, son mucho más fáciles de producir por AM que por métodos de fundición debido a la gran diferencia en puntos de fusión de los dos metales y a la alta presión del vapor del magnesio. La aleación producida por aleado mecánico de Mg con 1% atómico Ni tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 6.1 % peso.

La síntesis de materiales duros por AM también es promisoria. Sin embargo, las tecnologías que ahora se utilizan para la producción a nivel industrial de materiales duros basados en el WC proporcionan un nivel muy alto de control de las propiedades y bajos costos de la fabricación.

1.6 EXPLICACIÓN DE LA MECANOSÍNTESIS BASADA EN EL MODELO DE ORBITALES MOLECULARES

Las reacciones [4] químicas se pueden accionar por las fuerzas mecánicas en sólidos porque, a diferencia de los gases y de los líquidos, los sólidos pueden

soportar esfuerzos cortantes. Las deformaciones cortantes cambian la simetría de una molécula o de un sólido y son por lo tanto más eficaces para estimular reacciones que la compresión isotrópica simple. Las esferas sometidas a esfuerzo cortante se convierten en elipsoides, la simetría cúbica llega a ser tetragonal. Al romperse la simetría se desestabiliza la estructura electrónica de los enlaces y se hace al sólido propenso a la reacción química. Tales fenómenos mecanoquímicos se encuentran en una amplia variedad de procesos de fricción y desgaste, en las detonaciones, en las síntesis de estado sólido, y en el proceso de aleado mecánico.

Boldyrev [4] ha hecho énfasis en que los productos de las reacciones mecanoquímicas pueden ser distintos de los obtenidos en reacciones termoquímicas utilizando los mismos reactivos. Hasta hace poco tiempo, existía bastante conocimiento fenomenológico en este campo pero ningún conocimiento satisfactorio de mecanismo por el cual se lleva a cabo.

Bridgman [4] reportó en 1935 que se podía producir una amplia variedad de cambios químicos aplicando una combinación de compresión axial y de torsión a probetas sostenidas entre dos "yunques de Bridgman" a temperatura ambiente. Bajo una presión de cerca de 50 kbar en compresión (más torsión) se pudo entrecruzar polímeros, descomponer compuestos tales como PbO y KMnO_4 , e impulsar reacciones de sustitución tales como $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ y $\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{Si}$. Debido a que sus probetas eran obleas finas y sus yunques eran buenos conductores térmicos, se concluyó que las reacciones eran atérmicas.

Enikolopyan [4] y colaboradores extendieron el trabajo de Bridgman a varios compuestos inorgánicos, tales como sulfato cúprico hidratado, y a la polimerización de varios monómeros orgánicos (algunos que contenían $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, y grupos heterocíclicos y aromáticos). Centenares de tales mecano-reacciones fueron revisadas por Zharov [4]. Los estudios de la acrilamida han demostrado que la polimerización ocurre principalmente durante la deformación por corte y no posteriormente.

Los efectos mecano-químicos se han atribuido a menudo a la energía de deformación que apoyaba a la energía térmica. Sin embargo, a bajas temperaturas la densidad de la energía de deformación puede ser más grande que la densidad de energía térmica, así que esta suposición es inadecuada. En muchos casos, el

movimiento de dislocaciones concentra la deformación aplicada, creando deformaciones locales elevadas.

Cuando los enlaces covalentes se doblan (o se someten a corte), las energías de sus orbitales moleculares ocupados superiores (HOMOs) se incrementan, mientras que las energías de sus orbitales moleculares vacantes más bajos (LUMOs) disminuyen. Así, la brecha entre estos niveles, que determina la estabilidad del enlace disminuye (ver figura 1.7). Esto puede ser como efecto inverso de Jahn-Teller.

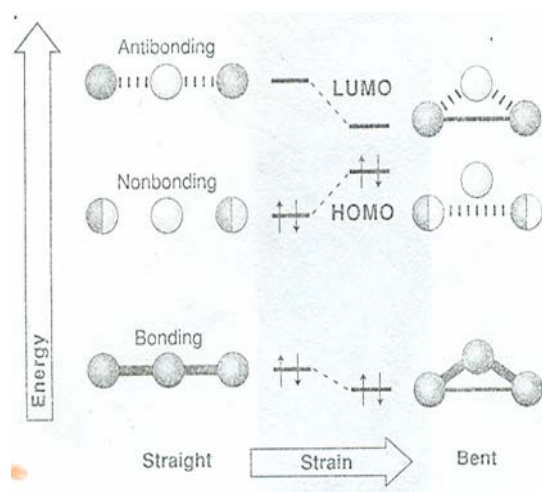


FIGURA 1.7 Como la deformación induce las reacciones químicas. Los diagramas de nivel de energía de Walsh para H_3^- muestran el efecto de la flexión por cortante en la brecha de LUMO-HOMO. La ocupación de los niveles es indicada por las flechas pequeñas, que representan electrones con un spin hacia arriba y un spin hacia abajo. Hay tres protones y cuatro electrones. Las fases Φ de las funciones de onda electrónicas son indicados en blanco para $\Phi = 0$ y en negro para $\Phi = \pi$, los vecinos con fases semejantes forman enlaces. Los que tienen fases diferentes forman antienlaces, los mezclados (mitad-sombreados) también forman antienlaces.

Considere el caso más simple: la hipotética molécula H_3^- , que se relaciona con el ión ácido N_3^- . Un diagrama de Walsh indica la energía del orbital molecular en función de ángulo de enlace (véase la figura 1.9). Tal diagrama muestra que pares similares con funciones de onda en fase forman enlaces, mientras que pares diferentes forman anti-enlaces.

Para la molécula doblada a la derecha, el orbital más bajo (orbital de enlace) se estabiliza por el enlace creciente entre los dos átomos de los extremos. Esta interacción aumenta para el orbital de anti-enlace, bajando su energía por eso, y disminuyendo para el orbital de no enlace, así que su energía se incrementa. Se efectúa trabajo sobre la molécula para doblarla, entonces, la energía total aumenta, pero disminuye la brecha LUMO-HOMO, así que la estabilidad interna disminuye. Consecuentemente, hay una mayor oportunidad para que las reacciones químicas tengan lugar. Si una molécula se dobla en su estado basal, enderezarla disminuye su estabilidad.

En los sólidos periódicos (cristales), el equivalente de la brecha LUMO-HOMO son las brechas energéticas. Los orbitales de enlace corresponden a las bandas de valencia; y los orbitales de anti-enlace a las bandas de conducción. Cuanto más grande es la brecha energética, más estable es la estructura del cristal. Por ejemplo, hay dos vías mecánicas para convertir los aislantes en metales. Una, la aproximación Herzfeld-Mott, que reduce la distancia entre átomos de modo que los traslapes de sus funciones de onda aumenten. La segunda, cambia los ángulos de enlace por medio de esfuerzo cortante, reduciendo con esto el mínimo de la brecha energética.

Un modelo simple de dos dimensiones que compara los efectos del cortante contra la compresión isotrópica sobre la estructura electrónica proporciona un poco de entendimiento del fenómeno. Acortando un eje de la celda mientras se alarga el otro, el cortante desplaza las dos brechas energéticas en direcciones opuestas, mientras que la compresión isotrópica las desplaza en la misma dirección. Así, la brecha mínima (indirecta) disminuye por el cortante pero permanece casi sin cambios por la compresión isotrópica. Los cálculos de la estructura de las bandas de moléculas 3D son consistentes con este modelo simple.

Cuando la deformación llega a ser lo bastante grande para cerrar la brecha, los electrones enlace pueden moverse libremente, de modo que una transformación o reacción puede proceder atómicamente. En casos intermedios, el proceso electrónico puede ser asistido por fonones permitiendo que las reacciones ocurran muy rápidamente a bajas temperaturas debido a su base electrónica. La mecanoquímica es especialmente importante para las reacciones ultrarrápidas, como en los frentes de choque explosivos.

1.7 ALTAS PRESIONES QUÍMICAS EN ESTADO SÓLIDO

En química del [5] estado sólido, las altas presiones pueden usarse en dos formas diferentes. La aplicación de altas presiones a materiales existentes conduce a un decremento de las distancias interatómicas, tal decremento está correlacionado con la compresibilidad del sólido. Por otra parte, las altas presiones pueden jugar un rol importante en la síntesis de nuevos materiales.

Con el decremento de las distancias interatómicas aumenta las repulsiones eléctricas y estéricas y dos tipos importantes de fenómenos pueden ser inducidos:

- Fenómenos eléctricos.
 - Modificaciones estructurales.
-
- Diferentes factores pueden afectar semejante fenómeno.
 - El estado de oxidación M^{n+} (M= metal);
 - La estabilidad de la configuración electrónica correspondiente para el catión M^{n+} ;
 - La naturaleza química del ión;
 - El espaciado interatómico gobernado por la estructura adoptada por el sólido;

Se pueden considerar dos tipos de fenómenos electrónicos:

- Los intra-atómicos, tales como el cambio de configuración electrónica en la transición de alto spin (HS) a bajo spin (LS);
- Los inter-atómicos involucrados en particular: (i) transferencia de la carga, (ii) transición aislante $\rightarrow$ metal.

Bajo altas presiones, debido al decremento de la distancia $M^{n+} - X$, se induce un incremento de la energía de campo del cristal local, conduciendo a la transición HS-LS. Tal fenómeno se ha observado para CaFeO_3 a una presión de 20 GPa.

El comportamiento electrónico de $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ bajo altas temperaturas muestra sucesivamente diferentes fenómenos electrónicos (como se menciona a continuación) al utilizar espectroscopía Mössbauer.

A presión normal, la presencia de dos valores diferentes de corrimiento isomérico sugiere la desproporción.



Cuando la presión alcanza 15 GPa, aparecen algunas modificaciones sugiriendo una transferencia de carga. A $P \geq 21$ GPa, solamente se observa un solo componente magnético.

En algunos casos, fenómenos eléctricos tales como la transferencia eléctrica pueden conducir a la formación de un enlace químico. Semejante caso es observado

en algunos haluros metálicos tales como GeI_4 . Bajo altas presiones se observa una transición de un estado molecular a uno sólido por medio de la formación de enlaces químicos resultando el decremento del enlace Ge-I , lo que implica una transferencia de carga.

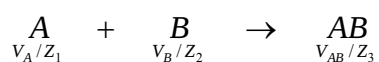
1.7.1 MODIFICACIONES ESTRUCTURALES INDUCIDAS POR PRESIÓN

Otra característica importante que resulta de la aplicación de altas presiones es el aumento de las interacciones estéricas entre átomos a través de toda la red del sólido. Semejantes interacciones pueden conducir a transformaciones estructurales. Tal fenómeno ha sido observado en las perovskitas hexagonales ABX_3 y en los óxidos K_2MO_3 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

1.7.2 ALTAS PRESIONES Y LA SINTESIS DE NUEVOS MATERIALES

1.7.2.1.- EL EFECTO DE LA DENSIFICACIÓN.

Debido a la compresibilidad inducida por altas presiones, siempre se observa densificación entre el material de inicio y los productos resultantes.



Si $V_A/Z_1 + V_B/Z_2 < V_{AB}/Z_3$ ($\Delta V > 0$), las altas presiones dificultan la formación del material resultante AB . De otro modo ($\Delta V < 0$), la aplicación de altas presiones ayuda a la síntesis de AB . Esto es, la presión ayuda a que se forme el producto o a que se mantengan estables los reactivos sin reaccionar, dependiendo de si el producto o los reactivos ocupan menos volumen.

En consecuencia, las altas presiones pueden modificar un diagrama de fases. Por ejemplo, en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ a presiones normales se observan dos composiciones estables $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2B}_2\text{O}_3$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ pero a 4 GPa aparecen dos fases nuevas Al_3BO_6 y AlBO_3 debido a que sus estructuras son más densas.

Tabla 1.2 Fe, Co, Ni, Cu: los estados de oxidación inusuales de los metales de transición estabilizados bajo altas presiones de oxígeno.

Hierro.	COBALTO
Fe^{4+}	Co^{3+}
CaFeO_3	TCoO_3
SrFeO_3	SrTCoO_4
$\text{A}_{0.5}\text{La}_{1.5}(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_4$	
$(\text{SrLa})(\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_4$	
Fe^{5+}	Co^{4+}
$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$
NIQUEL	COBRE
Ni^{3+}	Cu^{3+}
TNiO^3	LaCuO_3
SrTNiO^4	$\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$
	SrLaCuO_4

Por consiguiente, las altas presiones pueden modificar el diagrama de fases. Como un ejemplo, en el sistema Al_2O_3 - B_2O_3 , mientras dos composiciones $9 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ B}_2\text{O}_3$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ se observan a presiones normales, a 4 GPa dos nuevas fases aparecerán: Al_3BO_6 y AlBO_3 debido a sus estructuras más densas.

1.7.2.2.- LA ESTABILIZACIÓN DE LOS PRECURSORES

Se pueden considerar dos sistemas diferentes: (i) donde los precursores son térmicamente inestables; y (ii) donde las propiedades fisicoquímicas de los precursores son tan diferentes que la reacción química es difícil. En ambos casos, las altas presiones pueden hacer posible la síntesis de nuevos materiales.

Es difícil mejorar una reacción química usando diferentes sistemas aniónicos pero bajo altas presiones un oxyfluoruro, KTiO_2F , con la estructura de la perovskita ha sido estabilizado. Consecuentemente nuevos compuestos aniónicos mezclados podrían ser preparados en un futuro cercano.

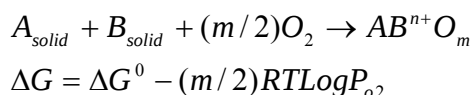
Cuando uno de los precursores es térmicamente inestable, y si la temperatura de descomposición (T_D) que es menor que la temperatura de reacción (T_R), altas presiones a través de el incremento de T_D ($T_D > T_R$) puede facilitar la reacción química. Tal aplicación de la alta presión se ha desarrollado para preparar compuestos nuevos usando HgO , MnO_2 , y PbO como precursores.

1.7.2.3 SÍNTESIS DE NUEVAS COMPOSICIONES A TRAVÉS DE DIFERENCIAS EN COMPRESIBILIDAD ATÓMICA

La estructura adoptada por los materiales está fuertemente relacionada con el cociente de los tamaños de las especies atómicas. Por ejemplo, la estabilidad de la estructura del pirocloro $A_2B_2O_7$ está limitada por $r_A/r_B \approx 1.55$. Bajo altas presiones, este límite se puede mover a 1.8 para las series $T_2^{3+}Ge_2^{4+}O_7$ debido a la diferencia en compresibilidad entre T^{3+} (T = tierra rara) y Ge^{4+} .

1.7.2.4 ESTABILIZACIÓN DE LOS ESTADOS MÁS ALTOS DE VALENCIA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN BAJO ALTAS PRESIONES DEL OXÍGENO.

Las altas presiones de oxígeno han desarrollado fases gaseosas, líquidas y sólidas, y pueden ayudar en la estabilización de los estados más altos de oxidación de los elementos de la transición:



Durante los últimos 30 años muchas de las valencias inusuales se han estabilizado en las redes del oxígeno derivadas principalmente de la estructura de la perovskita. (Tabla 1.2).

1.7.3 EL DESARROLLO DE REACCIONES SOLVOTÉRMICAS.

Una reacción solvotérmica (reacciones en fase líquida desarrolladas bajo altas presiones y temperatura media) se puede describir como una reacción en un sistema cerrado en la presencia de un solvente en condiciones supercríticas, o cercanas a tales condiciones; en consecuencia, se pueden involucrar altas presiones.

Debido a las propiedades específicas de solventes en estas condiciones, las reacciones solvotérmicas mejoran la reactividad.

Estas reacciones se han utilizado en diversas áreas;

- La síntesis de nuevos materiales. (por ejemplo los filosidóxidos-óxidos bidimensionales iso-estructurales con los filosilicatos);
- La preparación de la forma gráfica del C_3N_4 ; El desarrollo de nuevos procesos, tal como la preparación solvotérmica de c-BN cúbico a P y T menores que las utilizadas previamente;

- El conformado de materiales (sinterizando a bajas temperaturas o la preparación de microcristalitas).

1.8 FACTORES QUE AFECTAN EL AM

El avance y el resultado final del AM son afectados fuertemente por un número de parámetros de proceso, tales como parámetros del molino (energía de impacto, relación peso bola-peso polvo (RBP), velocidad del molino, tamaño del molino y distribución de tamaño de bolas, incluso la forma de los impulsores de la caja del molino atricionador), temperatura de atmósfera y contaminación [6].

1.8.1 PARÁMETROS DEL MOLINO

1.8.1.1 ENERGÍA DE IMPACTO

Esto depende del molino en específico, y de la densidad y tamaño de bolas. Se observa que la dureza desarrollada en la micro estructura en el AM depende de la energía de impacto. También se ha observado que a altas energías de molienda el grado de cristalización se incrementa y con bajas energías ocurre la amortización [6].

1.8.1.2 TAMAÑO DE LAS BOLAS DE MOLIENDA

El tamaño de la bola afecta el tamaño y morfología de la partícula, temperatura y entalpía de recristalización del polvo producido. Los eventos soldadura/fractura se pueden realizar mejor por medio de una gama de tamaños de bola [6].

1.8.1.3 RELACIÓN PESO BOLA/ PESO POLVO (RBP)

El aumento en la RBP disminuye la trayectoria libre media del movimiento, mientras que una menor RBP minimiza la frecuencia de colisión. De esta manera, la frecuencia de impacto y la energía total consumida por segundo se incrementa al aumentar la RBP, mientras que la energía de impacto promedio por colisión disminuye al aumentar la RBP y aumenta la frecuencia de colisión. En general, se ha encontrado que la RBP eficaz está entre 5 y 30 esto depende del tipo de equipo y de

la naturaleza del material a moler o a alear. Para los casos de la amorfización, se ha encontrado que conforme la RBP se aumenta, la tasa de amorfización aumenta agudamente, pero la contaminación por el acero de las herramientas de molienda también aumenta. En general, para la amorfización se utiliza una RBP cercana a 100 [6]

1.8.1.4. VELOCIDAD

En un molino atricionador a velocidad de molienda es una de las variables que se consideran más importantes. Velocidades rotatorias muy bajas conducen a períodos más largos de molienda (>100 hrs) y una homogeneidad grande en la aleación debido a una inadecuada alimentación de energía cinética, dando como resultado una alimentación de energía no localizada lo suficientemente para producir aleación. En consecuencia, probablemente se requerirá un tiempo extremadamente largo de molienda para una aleación homogénea (ver fig. 1.8). Para velocidades mayores que la adecuada, el tiempo de molienda consigue disminuirse para el mismo número de revoluciones y la eficacia de la aleación disminuye otra vez, debido a la disminución en el tiempo libre para difusión del soluto. Pero, las velocidades muy altas podrían conducir a un calentamiento excesivo y alto desgaste de las bolas causando contaminación por el medio de molienda y bajo rendimiento [6].

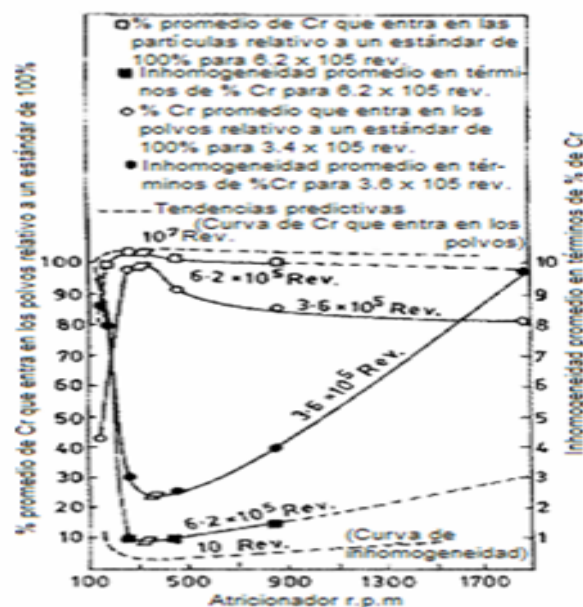


FIGURA. 1.8. Efectividad de la aleación en función de las RPM del molino atricionador para un número constante de revoluciones.

Se llega a la conclusión que quizá pueda haber un factor adicional que contribuye a la disminución efectiva de aleación a una velocidad muy elevada. El componente horizontal (en el plano de la base del molino) centrífugo del vector de la velocidad se espera que sea dominante, disminuyendo así el componente vertical del vector de las velocidades de agitación que es probablemente un ingrediente esencial para homogeneizar el proceso de aleación, al igual que en el caso en una situación comparable de mezcla por agitación [6].

Pero estos parámetros de molienda son independientes. En consecuencia, éstos deben ser adecuados para optimizar alguno de los parámetros importantes para una serie dada de condiciones experimentales [6]

1.8.2 TEMPERATURA

La temperatura ambiente del AM y de la molienda mecánica (MM) es un parámetro importante que puede influir en la estructura final. La amorfización de un sistema para el cual la entalpía de mezcla es negativa ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$), por ejemplo Ni-Zr, aumenta al incrementarse la temperatura ambiente debido al alto coeficiente de difusión de los elementos constitutivos. Para un sistema en que la entalpía de mezcla es positivo ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$), por ejemplo Cu-Ta, el efecto de la temperatura ambiente comienza después de un período específico de AM, el efecto de la temperatura ambiente comienza después de 30 h. de AM. Durante este período, el aleado en su mayor parte causa la disminución de tamaño de grano ($\approx 100 \text{ \AA}$) y la acumulación de tensiones. Así, la ínterdifusión comienza a actuar eficazmente cuando el tamaño de grano medio disminuye a un cierto valor mínimo. En consecuencia, el efecto de la temperatura retardada será una característica única observada en un sistema caracterizado por un ΔH_{mix} positivo ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$) (fig. 1.9.) [6].

El proceso de molienda mecánica de compuestos intermetálicos empieza con una energía libre de formación positiva de valor reducido. En consecuencia, esto involucra energéticamente el proceso ascendente debido a la acumulación de tensiones y defectos y una disminución de tamaño de grano.

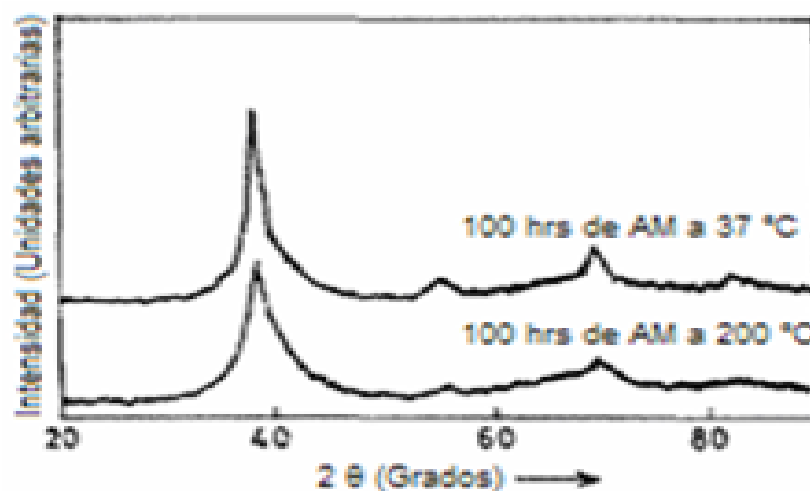


FIGURA. 1.9. Espectro de difracción de rayos-X para una mezcla de polvos de $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ sometida a 100 h. de AM.

La energía total almacenada ΔH_t para dos sistemas:

El compuesto NiZr_2 cuya amorfización ha sido confirmada, y el compuesto Fe_2B cuya amorfización no ha sido confirmada se muestran en la figura 1.10. Puede observarse claramente que en el caso de Fe_2B hay un pequeño efecto insignificante de la temperatura, que se puede atribuir a la carencia de la formación de la fase amorfa (ΔH_t se estabiliza 7.5 kJ/mol, que es más pequeño que el valor calculado de 19 kJ/mol).

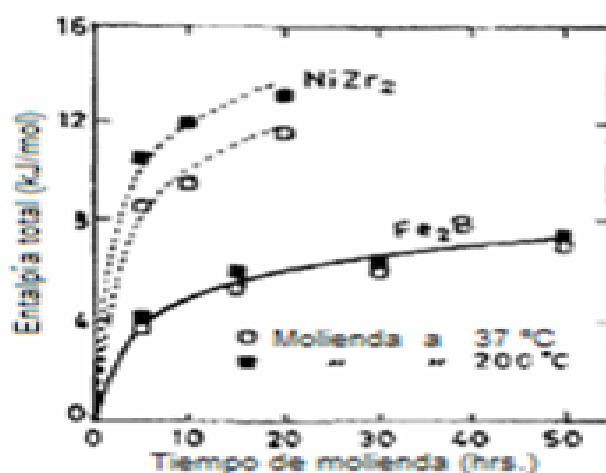


FIGURA. 1.12. Entalpía total ΔH_t vs tiempo de molienda para los compuestos Fe_2B y NiZr_2 .

1.8.3 ATMÓSFERA

Generalmente, los procesos de AM y MM se realizan en una atmósfera inerte, puesto que una cantidad pequeña de O_2 o de H_2O puede tener una influencia grande en el producto final. Koch ha preparado $Ni_{60}Nb_{40}$ amorfo por AM de los polvos elementales en aire y helio. La cristalización fue diferente en las dos atmósferas debido a las distintas cantidades de oxígeno contenido en la aleación. El AM de $Ni_{60}Nb_{40}$ da lugar a diversas trayectorias de la transformación cuando el proceso se realiza en atmósferas de Ar y N_2 de gran pureza. También se precisa que en este caso el N_2 tiene una influencia pequeña, mientras que el oxígeno tiene un mayor efecto en el AM [6].

1.8.4 CONTAMINACIÓN

El tipo y nivel de contaminación del desgaste del compartimiento del molino y las bolas que muelen, se dice que es pequeño (en un nivel de ppm) aunque puede influenciar la trayectoria de transformación de la amorfización. Por ejemplo, cuando la MM de Ni-Zr se realiza en un molino de atrición o molino vibratorio, el compuesto se transforma directamente al estado amorfo. Pero cuando el proceso se realiza en un molino planetario, el compuesto intermetálico cristalino aparece como producto intermedio se que transforma después al estado amorfo. La diferencia se atribuye a diversos niveles de contaminación del hierro de los diversos molinos. Hay casos en los que el producto final cambia cuando se cambian las bolas del medio de molienda (por decir acero por WC). El tipo de agente de control de proceso (ACP) usado durante el AM afecta en el producto final, lo que puede ser debido probablemente al nivel de carbón agregado en el polvo del AM por el agente de control del proceso [6].

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN

2.1 EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO

2.1.1 MATERIA PRIMA

Como materia prima se utilizaron polvos de los siguientes compuestos:

- a) Polvo de CaO marca ALDRICH con un tamaño de 325 mallas con una pureza del 99.99%.
- b) Polvo de Mn_2O_3 marca ALDRICH con un tamaño de 325 mallas con una pureza del 99.0%.
- c) Polvo de SrO marca ALDRICH con un tamaño de 325 mallas con una pureza del 99.99%.

Nota: debido al tamaño muy pequeño de los polvos; es importante tomar algunas precauciones antes de abrirlos y durante su uso de tal modo que tendremos que usar indumentaria protectora adecuada.

2.1.2 EQUIPO

2.1.2.1 EQUIPO PARA ALEADO MECÁNICO (AM)

a) Molino de bolas

Características: Módulo de molino de bolas de alta energía marca Spex, modelo 8000D (ver figura 2.1), contiene dos contenedores de acero al carbono con tratamiento superficial de cementado; cada contenedor tiene capacidad de 10 g. de material a ser molido, un contador de tiempo electrónico, así como un ventilador como sistema de enfriamiento. El molino tiene 5 grados de libertad, el tiempo de mezclado es muy corto y el de molienda es típicamente dos órdenes de magnitud menor que el empleado en molinos horizontales. El medio de molienda son bolas de acero al carbono; estas adquieren típicamente aceleraciones del orden de 24 g (g =aceleración de la gravedad) provocando presiones del orden de 3 a 5 Gpa (figura 2.1)



FIGURA. 2.1. Molino de bolas de alta energía.

2.1.2.2 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN

2.1.2.2.1 Difractómetro de rayos X (DRX):

Difractometría de polvos [7].

La difractometría de polvos se utiliza principalmente para la identificación de compuestos utilizando sus patrones de difracción. El primer difractómetro de rayos X fue desarrollado en 1935 por Le Galley, pero debido a la carencia de condiciones para focales, el instrumento produjo intensidades relativamente pobres. En 1945 Parrish y Gordon desarrollaron un espectrofotómetro con contador Geiger para el corte preciso de placas osciladoras de cuarzo utilizados en el control de frecuencia para aplicaciones en comunicaciones militares. Al mismo tiempo, Friedman estuvo trabajando en técnicas de espectrofotómetro de rayos X en el laboratorio de investigaciones navales de Estados Unidos en Washington D.C. El difractómetro moderno para focal de rayos X para polvos está basado en aquellas ideas y el primer equipo comercial fue introducido por North American Phillip en 1947. Las últimas versiones de los difractómetros de rayos X difieren poco en su construcción y geometría pero han habido avances considerables en los sistemas de detección, conteo, automatización, y en los tubos mismos de rayos X.

En la figura 2.2, dentro del recuadro punteado, se muestra en forma esquemática un difractómetro de polvos y los elementos que lo forman. Las principales aplicaciones de la difracción de rayos x son: identificación de fases, cuantificación de fases, determinación de tamaño de cristal y microdeformaciones.

El método consiste en hacer incidir sobre una muestra policristalina, radiación monocromática de rayos X, generalmente pero no siempre, perteneciente a la radiación Cu K α . Como resultado de la interacción del haz incidente con los átomos de la muestra, se produce un haz difractado cuya intensidad es medida con un detector como el mostrado esquemáticamente en la parte superior derecha del recuadro punteado. Esta señal se almacena en una computadora junto con el valor Θ mostrado en la figura 2.2.

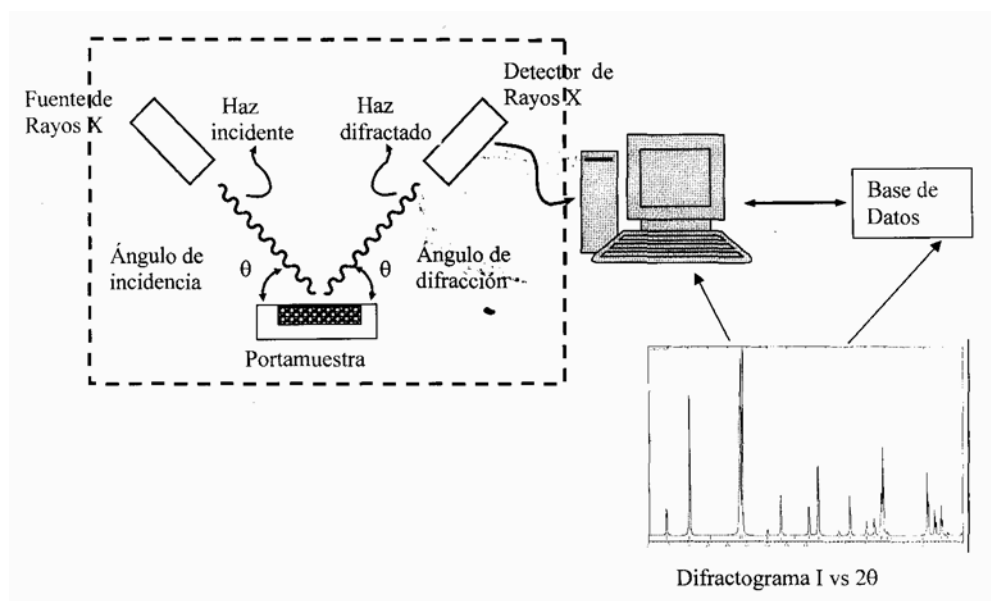


FIGURA. 2.2. Esquema del proceso de difracción de rayos X.

Se produce entonces un conjunto de pares de valores de intensidades y ángulo de difracción (2Θ), cuya representación gráfica se llama patrón de difracción de rayos X o difractograma, de la sustancia analizada. Los valores de este experimento se comparan con los reportados y almacenados en una base de datos, con la finalidad de identificar la o las sustancias presentes en la muestra. Generalmente es posible analizar muestras con hasta 3 o 4 sustancias distintas, pero el problema es más complicado en muestras con mayor número de componentes, como las arcillas.

Pasemos ahora a describir como se generan los rayos dentro de la fuente de rayos X. Para esto es necesario primero describir cómo es el tubo de rayos X. Este funciona de la siguiente manera: en la parte superior se encuentra un filamento de tungsteno por el que pasa una pequeña corriente (del orden de algunas decenas de miliamperes), debido a la alta temperatura generada por el paso de la corriente y a la alta diferencia de potencial que hay entre el filamento y la base metálica en el fondo

de la figura 2.3 (llamada ánodo), se genera una corriente de electrones acelerados por la diferencia de potencial que incide finalmente sobre la placa. Aquí tiene lugar entre otros, la siguiente serie de eventos: generación del espectro continuo, generación del espectro característico y generación de electrones Auger.

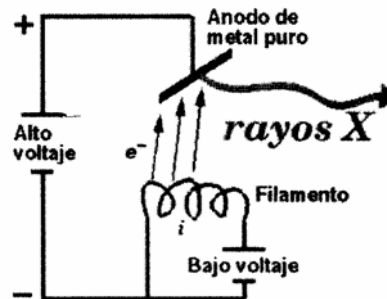


FIGURA. 2.3. Esquema de un tubo de rayos X.

2.1.2.3 La ley de Bragg.

Considere la figura 2.4. La radiación incidente golpea el plano (hkl) a un ángulo Θ . El espaciamiento entre estos planos es d . Consideremos que los rayos X se reflejan exactamente en la misma forma en que la luz será reflejada desde un espejo de tal forma que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo Θ . El requisito para que haya interferencia constructiva es muy simple: es que la diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen debe ser un número entero de longitudes de onda. Es muy fácil demostrar que la diferencia de trayectorias es $2(d \sin \Theta)$ y el resultado final es $n\lambda = 2(d \sin \Theta)$. Esto se conoce como la ley de Bragg y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X. El máximo valor que puede tener $\sin \Theta$ es 1. Para $\sin \Theta = 1$, $\Theta = 90^\circ$ y los rayos X inciden en forma perpendicular a la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la trayectoria incidente. En este caso, $2d = n\lambda$; el espaciamiento mínimo d que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a un medio de la longitud de onda de los rayos X incidentes [7].

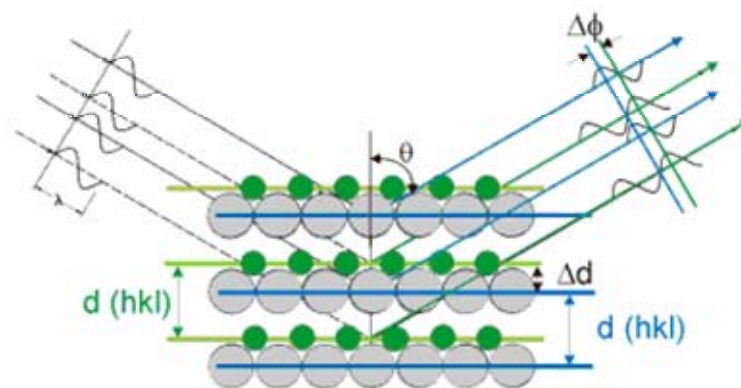


FIGURA. 2.4. Demostración de la ley de Bragg.

En la figura 2.4 se da una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo, separados por Δd . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

Cuando un material cristalino cumple las condiciones de la ley de Bragg, en la gráfica de intensidad contra ángulo de difracción aparecen picos como los mostrados en el patrón de difracción de rayos X mostrado en la parte inferior derecha de la figura 2.2. En el caso de materiales amorfos, en lugar de picos angostos, aparecen picos muy anchos, lo que indica orden de corto alcance en el arreglo atómico.

El difractómetro utilizado para la caracterización es el módulo de difracción de rayos X marca Phillips modelo X'Pert. El equipo cuenta con una radiación Cu K α y tiene un monocromador secundario de grafito (ver figura 2.5.) [7]. Las condiciones de operación son: 40kV y 25mA



FIGURA. 2.5. Difractómetro de rayos X

2.1.2.4 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Módulo de calorimetría diferencial de barrido marca Mettler Toledo modelo 822e, con crisoles de alúmina de 70 μ l y un software STARe versión 7.01 mostrado en la figura 2.6; su funcionamiento consiste en someter a un ciclo térmico una referencia y la muestra a estudiar, donde los eventos térmicos ocurridos en esta última aparecen como desviaciones de una línea base, ya sea en dirección endotérmica o exotérmica, dependiendo de la cantidad de energía suministrada a la muestra con relación a la referencia.



FIGURA 2.6. Calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo.

En el DSC por compensación de energía, la muestra y la referencia se mantienen inicialmente a la misma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r$) a través del programa de control de temperatura. Cualquier diferencia en el suministro de energía independiente para la muestra y la referencia se registra contra la temperatura programada. Los eventos térmicos en la muestra aparecen entonces como desviaciones de la línea base de DSC, ya sea en la dirección endotérmica o exotérmica, dependiendo si se ha suministrado más o menos energía a la muestra en relación con la del material usado como referencia. El intervalo de operación del DSC por compensación de energía es generalmente mas restringido que el de los instrumento para DTA, esto es, alrededor de 725°C para el DSC. El esquema de un aparato de DSC se muestra en la Fig. 2.7 [7].

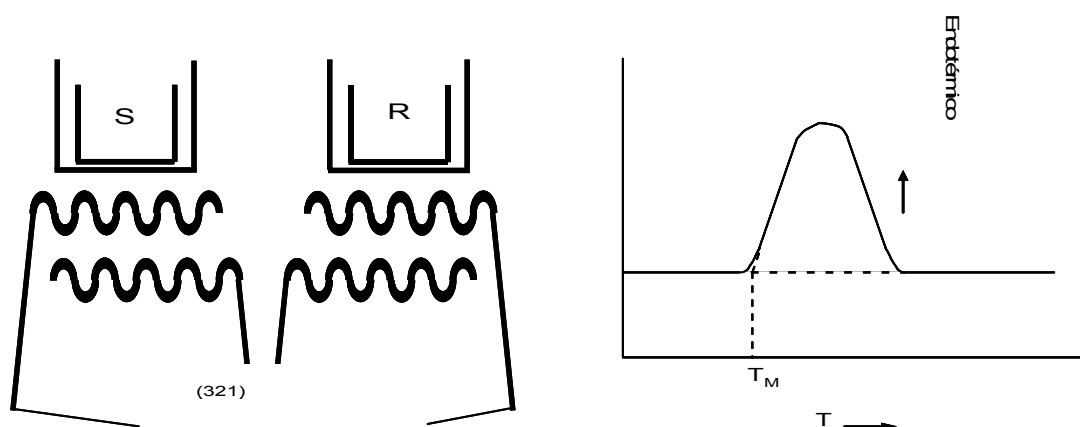


FIGURA. 2.7. Esquema de un aparato de DSC, (b) Curva típica de DSC

2.1.2.5 ANALIZADOR TERMICO DIFERENCIAL/ ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA/SDTA).

El analizador térmico que se utilizó es de la marca Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA 851, consta de: un horno tipo mufla termoregulada con aislamiento térmico principalmente de aluminosilicatos, una microbalanza capaz de registrar cambios de peso de una muestra en el rango de los microgramos, un detector de temperatura y un software versión 7.0, puede alcanzar una temperatura máxima de 1600°C.

El análisis térmico diferencial registra la diferencia de temperaturas entre el material de referencia y la probeta, mientras que ambos están sujetos al mismo programa controlado de calentamiento. Los resultados obtenidos en este equipo son discontinuidades de una línea base observados como picos endotérmicos y exotérmicos y estos pueden ser identificados como entalpías ya sean positivas o negativas que nos indican cambios de fase o reacciones.

El DTA es la técnica más simple y más ampliamente usada de las técnicas de análisis térmico. La diferencia de temperaturas, ΔT , entre la muestra, y el material de referencia se registra mientras que ambos son sujetos al mismo programa de calentamiento en un instrumento de DTA clásico. Un contenedor con cavidades simétricas para la muestra y la referencia se calienta del horno. El contenedor se escoge para que actúe como un sumidero de calor adecuado y se incluye un soporte de baja conductividad térmica para las muestras, situado entre el bloque y la muestra para asegurar una señal diferencial de temperatura adecuada durante un evento térmico [7].



FIGURA 2.8. Analizador térmico TGA/DTA.

2.1.2.6 EQUIPO DE SEGURIDAD E HIGIENE.

Para disminuir cualquier riesgo por el manejo de partículas con tamaño nanométrico se empleó el siguiente equipo:

- *Mascara antipolvo.
- *Bata de trabajo.
- *Lentes de protección industrial.
- *Guantes de látex.

2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el siguiente diagrama de flujo se muestran las actividades que se siguieron para la obtención de la perovskita en este trabajo.

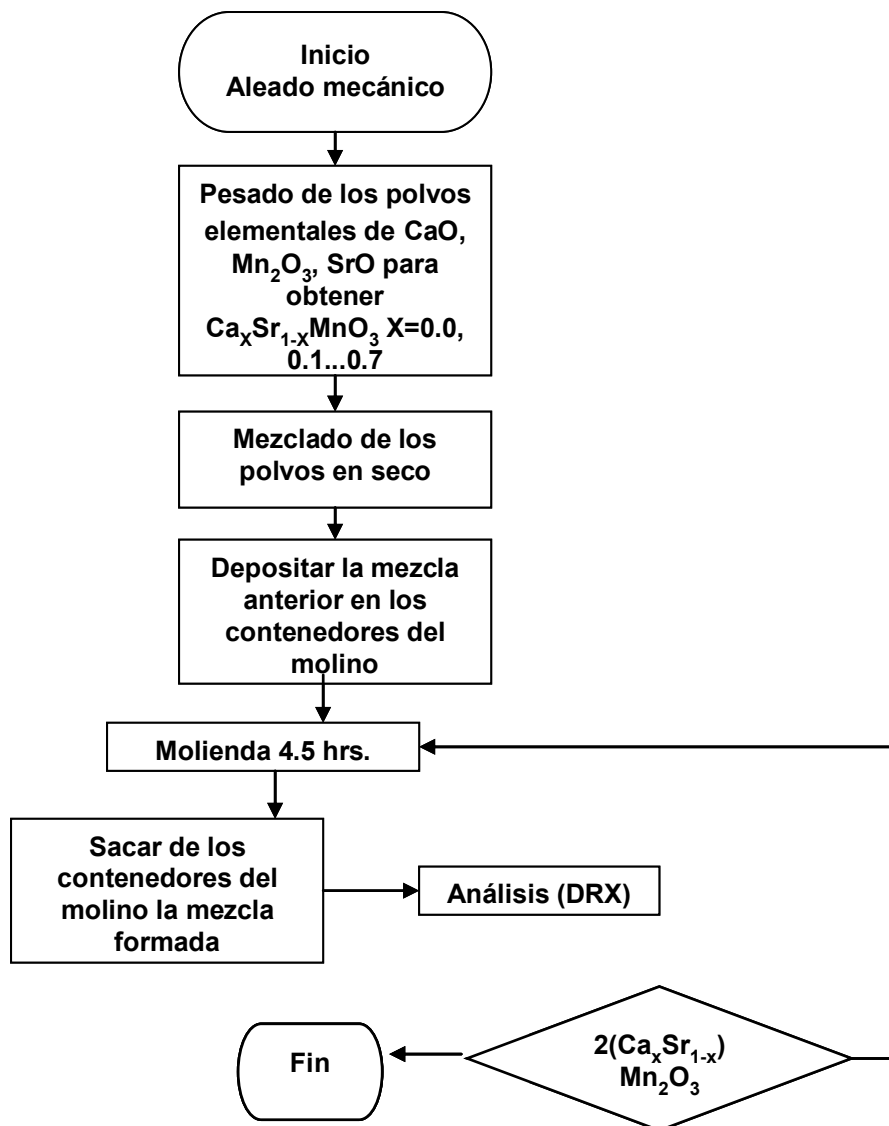


FIGURA. 2.9. Etapa del aleado mecánico en seco de los polvos **CaO**, **Mn₂O₃**, **SrO**.

2.3. CARACTERIZACIÓN.

Identificación cualitativa de fases por difracción de rayos X (DRX): Se utilizó el difractómetro de rayos-X para conocer las transformaciones de fase presentes en los polvos de $2(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Mn}_2\text{O}_3$ aleados mecánicamente. El equipo se operó a una velocidad de barrido de 0.02°/1 seg en un ángulo de barrido de 10-100°. Se

identificaron los picos de las fases presentes con base en los PDF (Powder Diffraction Files), se utilizó el programa Winfit para determinar la posición (ángulo) del primer pico de las diferentes fases presentes.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de DSC se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 550 °C, en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto y utilizando porta muestras de aluminio.

2.5 Análisis DTA/TGA

Los análisis de TGA se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 525 °C y de 25 a 1300 °C ambos a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en atmósfera de nitrógeno y utilizando porta muestras de alumina

CAPITULO III.

RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1 DIFRACCION DE RAYOS X.

Como primer paso se tomaron los difractogramas de polvos de los compuestos utilizados como reactivos: CaO, SrO y Mn_2O_3 , y en ellos solo se encontraron los picos correspondientes a las fases puras de acuerdo con lo reportado en los ficheros JCPDF 37-1497, 6-520 y 41-1442 correspondientes a CaO, SrO y Mn_2O_3 , respectivamente. Los difractogramas correspondientes se muestran a continuación (ver figura 3.1), se analizaron para saber si las fases presentes iniciales de cada molienda están desapareciendo o simplemente continúan y de cierta forma comprobar si se forma la fase perovskita.

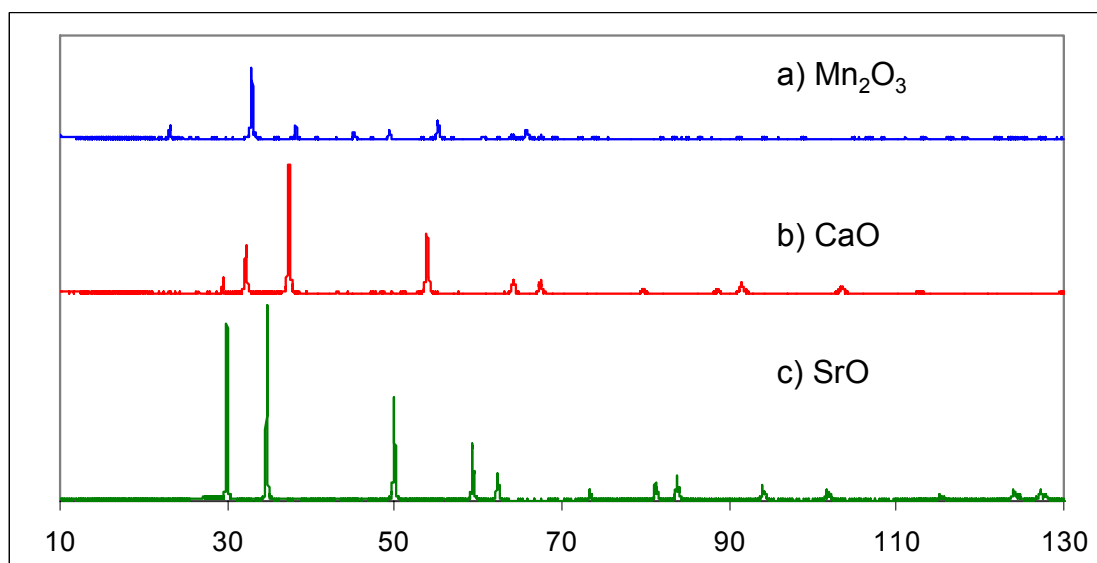


FIGURA 3.1 Difractogramas de polvos iniciales de a) Mn_2O_3 , b) CaO y c) SrO.

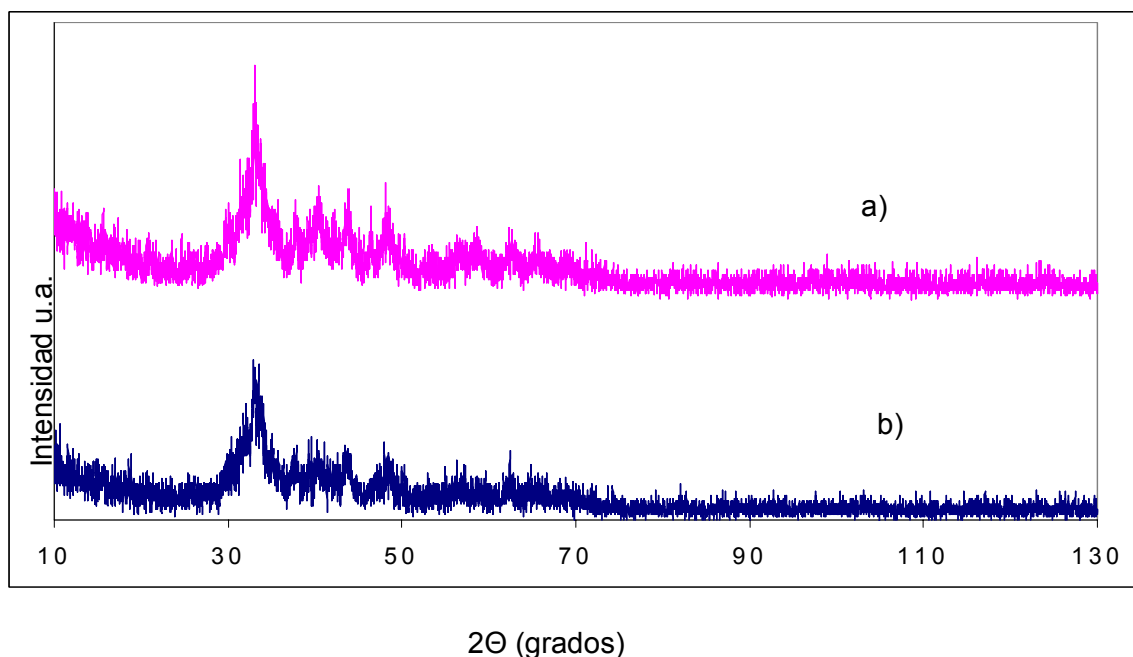


FIGURA 3.2 Difractograma de polvos $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ molidos a) 4.5 hr y b) 13.5 hr.

Se decidió comenzar por esta composición ($2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$) por que se creyó que era más fácil empezar con un compuesto con un solo catión (Ca^{2+}), pero no se formó a las 4.5 y por eso se llevó hasta 13.5 hr., como se observa en la figura 3.4, pero aún a ese tiempo una parte de los reactivos permanece sin reaccionar y la fase cúbica que se formó es el del tipo SrMnO_3 (JCPDF 23-1413)

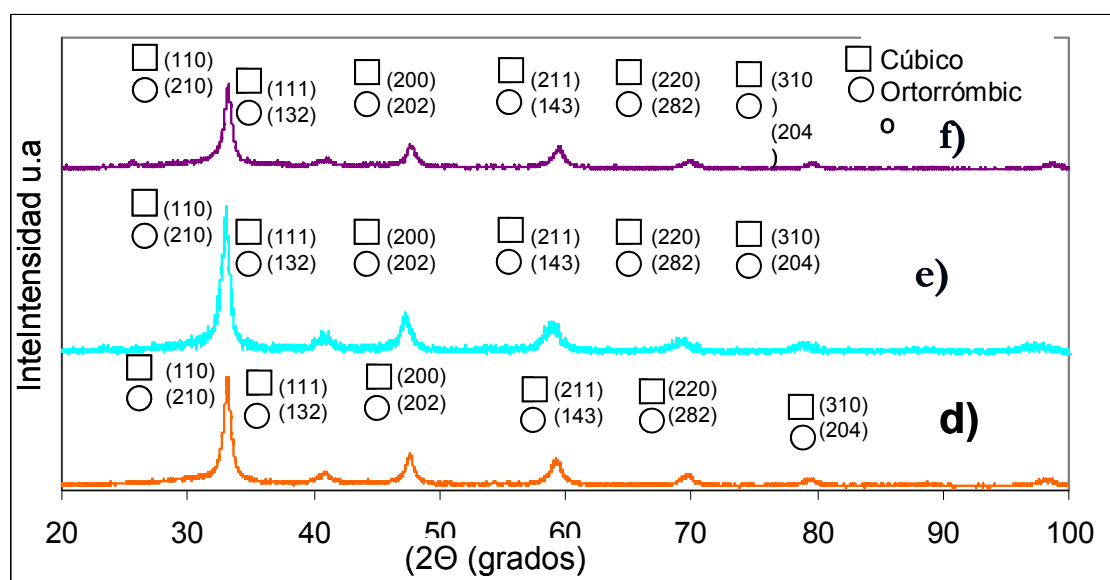


FIGURA 3.3 Difractograma de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = \text{d) } 0.4, \text{e) } 0.1 \text{ y f) } 0.3$.

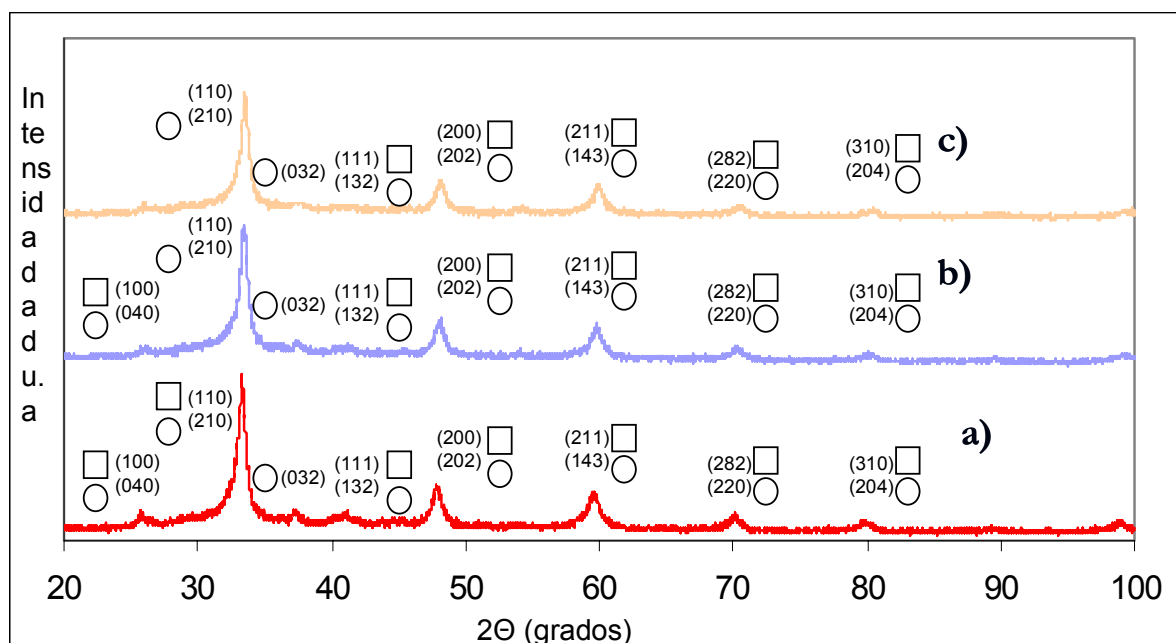


FIGURA 3.4 Difractogramas de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = \text{a) } 0.5, \text{ b) } 0.6, \text{ c) } 0.7,$

Todas las composiciones que se muestran en las figuras 3.3 y 3.4 se molieron durante 4.5 hr.

En todos los difractogramas se observan picos que pueden asociarse a las fases SrMnO_3 (JCPDF 23-1413) o bien, a la fase $\text{SrMnO}_{2.5}$ (JCPDF 24-1220), donde el Ca sustituiría parcialmente al Sr y no se puede descartar la presencia de ninguna de las dos fases de acuerdo con los datos mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Ficheros JCPDF 24-1220 y JCPDF 23-1413 para las fases $\text{SrMnO}_{2.5}$ y SrMnO_3

$\text{SrMnO}_{2.5}$ (JCPDF 24-1220) Ortorrónica, $a=5.51$, $b=15.21$, $c=5.36$				SrMnO_3 (JCPDF 23-1413) Cúbica, $a=3.80$			
2θ	d (Å)	$100 \cdot (I/I_0)$	(hkl)	2θ	d (Å)	$100 \cdot (I/I_0)$	(hkl)
18.104	4.90	5		23.341	3.808	2	(100)
23.162	3.84	3	(101)	33.266	2.691	100	(110)
23.410	3.80	6	(040)	41.068	2.196	17	(111)
32.438	2.76	30	(200)	47.751	1.90311	35	(200)
33.004	2.714	100	(210)	53.811	1.7022	1	(210)
33.422	2.681	45	(002)	59.450	1.5535	40	(211)
37.279	2.412	4	(102)	69.848	1.3455	18	(220)
38.216	2.355	6	(032)	74.752	1.2689	1	(300)
40.430	2.231	8	(240)	79.597	1.2034	15	(310)
41.181	2.192	10	(042)	84.321	1.1476	3	(311)
41.299	2.186	11	(132)	89.039	1.0986	6	(222)
47.267	1.923	50	(202)	93.747	1.0554	<1	(320)
47.821	1.902	30	(080)	98.446	1.0172	15	(321)
54.071	1.696	1	(321)	108.086	0.9516	3	(400)
56.263	1.635	5	(271)	113.117	0.9321	1	(410)
58.36	1.582	16	(341)	118.327	0.8971	10	(330)
59.022	1.565	9	(350)	123.827	0.8731	2	(331)
59.146	1.562	3	(280)	129.686	0.85	11	(420)
59.523	1.553	35	(143)	136.094	0.8305	1	(421)
59.566	1.552	35	(082)				

Continuación Tabla 3.1 ficheros JCPDF 24-1220 y JCPDF 23-1413 para las fases $\text{SrMnO}_{2.5}$ y SrMnO_3

$\text{SrMnO}_{2.5}$ (JCPDF 24-1220)			
2θ	d (Å)	$100 \cdot (I/I_0)$	(hkl)
67.977	1.379	2	(400)
69.469	1.353	12	(282)
70.061	1.343	4	(004)
72.482	1.304	1	(104)
73.595	1.287	1	(1102)
75.024	1.266	1	(044)
78.764	1.215	6	(343)
79.389	1.207	3	(204)
79.547	1.205	5	(2111)
83.299	1.160	7	(164)
89.294	1.097	6	(084)

Por lo tanto no se puede decir en forma concluyente si ambas fases están presentes debido a la cercanía de los picos, y a que éstos son muy anchos debido al tamaño nanométrico y a la microdeformación producidas por la mecano-síntesis. Tampoco se puede decir cual de las dos están presentes.

Los difractogramas se analizaron para saber si al variar la composición las distancias interplanares variaban en forma lineal, y aunque no se puede saber que tanto hay de cada fase (en el caso de que hubiera dos fases) o si hay sólo una, si se puede medir las posiciones de los picos y se decidió utilizar el primer pico de la izquierda por ser el más intenso y con el que por tanto se produciría menor error al determinar la posición.

Utilizando el programa Winfit se determinó la posición del primer pico a la izquierda en los difractogramas correspondientes a las muestras con fracciones atómicas de Ca de 0.0, 0.1,..... 0.7, y se utilizó la ley de Bragg para determinar las distancias interplanares correspondientes. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 distancias interplanares

muestra	2 θ	Fracción de Ca	d
m1 135	33,74	1	2,654365577
m9	33,547	0,7	2,669193922
m8	33,473	0,6	2,674925455
m7	33,304	0,5	2,688112008
m6	33,226	0,4	2,694244042
m5	33,153	0,3	2,700009531
m3	32,984	0,1	2,713456434
m2	33,077	0	2,706039403

Utilizando segunda columna y cuarta de la tabla anterior, se construyó la gráfica de distancia interplanar contra fracción x de Ca (ver figura 3.5), que se muestra a continuación. En esta gráfica se puede observar que la distancia interplanar varía en forma aproximadamente lineal con la concentración de Ca y que disminuye al aumentar la concentración de este elemento y también se observa que esta variación lineal de la distancia interplanar con la composición indicaría que los cationes A (Ca o Sr) se comportan como esferas de un tamaño aproximadamente constante en los compuestos producidos con las distintas composiciones empleadas en este trabajo.

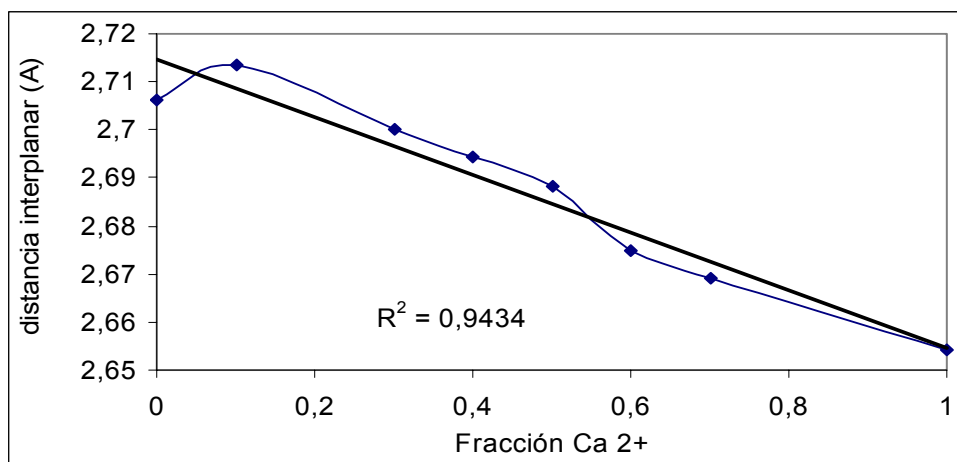


Figura 3.5 grafica de distancia interplanar vs fracción x de Ca^{2+}

Para poder determinar porqué para el compuesto que contiene sólo Ca^{2+} se tardó tanto en formarse el compuesto, se hicieron los cálculos del factor de tolerancia, t (ver pagina 46), y para determinar el radio del catión A (Ca o Sr) se supuso que éste varía linealmente de acuerdo con:

$$r_A = x r_{Ca^{2+}} + (1-x) r_{Sr^{2+}}$$

Donde x es la fracción x de Ca en el compuesto $Ca_xSr_{1-x}MnO_3$ o en el compuesto $Ca_xSr_{1-x}MnO_{2.5}$, y se supone que esta fórmula es válida a partir de la gráfica de distancias interplanares que varía linealmente con la concentración de Ca^{2+} .

En la sección 1.3 se mencionó que los límites inferiores para el radio de los cationes A y B en la perovskita son 0.90 Å y 0.51 Å respectivamente, y que Goldschmidt caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente expresión.

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Donde t es el "factor de tolerancia" y r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones.

Para saber porque para la composición con fracción de Ca = 1.0 se emplearon los mayores tiempos de molienda para producir la reacción, y no se terminó de formar después de 13.5 hr, se hicieron los cálculos con la ecuación de Goldschmidt empleando los siguientes radios iónicos para el Ca^{2+} , 0.99 Å, para el Sr^{2+} , 1.12 Å; y para el O^{2-} , 1.35 Å. Sin embargo, para decidir que radio usar para el manganeso, primero es necesario saber si se tiene un compuesto del tipo $Ca_xSr_{1-x}MnO_3$ o uno del tipo $Ca_xSr_{1-x}MnO_{2.5}$, para saber si la valencia del ión Mn es 4+ o 3+, respectivamente. Como en los difractogramas obtenidos no es posible establecer esta distinción, se procedió a efectuar los cálculos utilizando los siguientes radios para el Mn: 0.58 y 0.645 Å para la valencia 3+ de bajo spin y alto spin, respectivamente, y de 0.53 Å para la valencia 4+. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Como se observa de la tabla 3.3, para la composición con fracción de $Ca^{2+} = 1.0$, se tiene el menor valor de t independientemente de la valencia de manganeso o de sí es de alto spin o de bajo spin, que corresponde a la muestra M1 molida hasta por 13.5 hr. y en la que no se logró la transformación completa de los reactivos a la fase perovskita. Como no se tienen disponibles los difractogramas correspondientes a las muestras con 0.8 y 0.9 de Ca, tampoco se puede asegurar que en esas

muestras se formò la fase perovskita, lo único que se puede asegurar es que la fase perovskita sí se puede formar para muestras con fracción de Ca menor o igual a 0.7, que corresponde a valores de t mayores o iguales a 0.714.

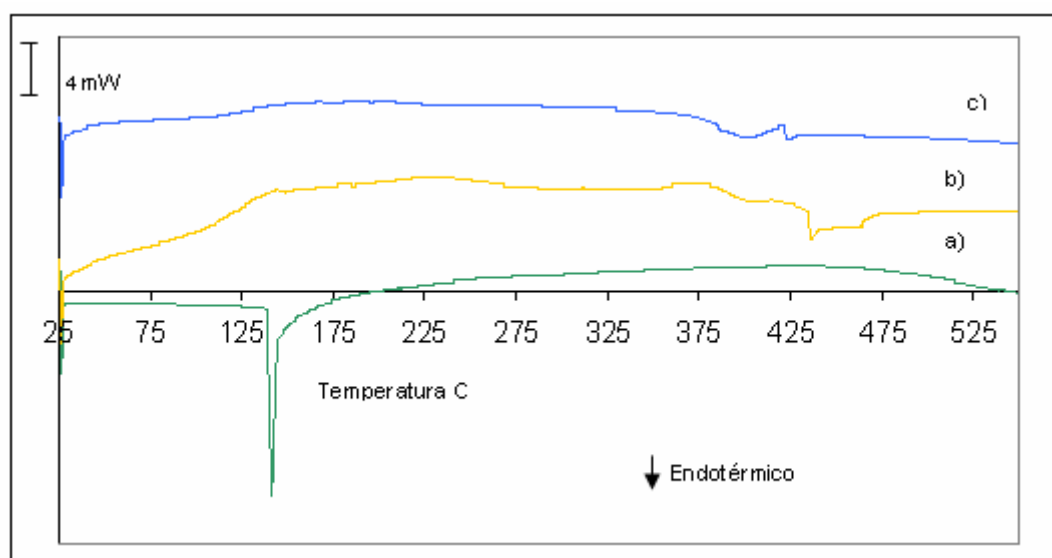
Tabla 3.3 factor de tolerancia para $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (Mn 4+) y para $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5}$ (Mn 3+).

	Mn 4+	Mn 3+ bajo spin	Mn 3+ alto spin
Fracción Ca 2+	t	t	t
1	0,70334536	0,7034428	0,703562169
0,9	0,70710656	0,70710656	0,707106562
0,8	0,71086777	0,71077033	0,710650956
0,7	0,71462897	0,71443409	0,71419535
0,6	0,71839018	0,71809786	0,717739744
0,5	0,72215138	0,72176162	0,721284138
0,4	0,72591259	0,72542539	0,724828531
0,3	0,72967379	0,72908915	0,728372925
0,2	0,733435	0,73275291	0,731917319
0,1	0,7371962	0,73641668	0,735461713
0	0,74095741	0,74008044	0,739006107

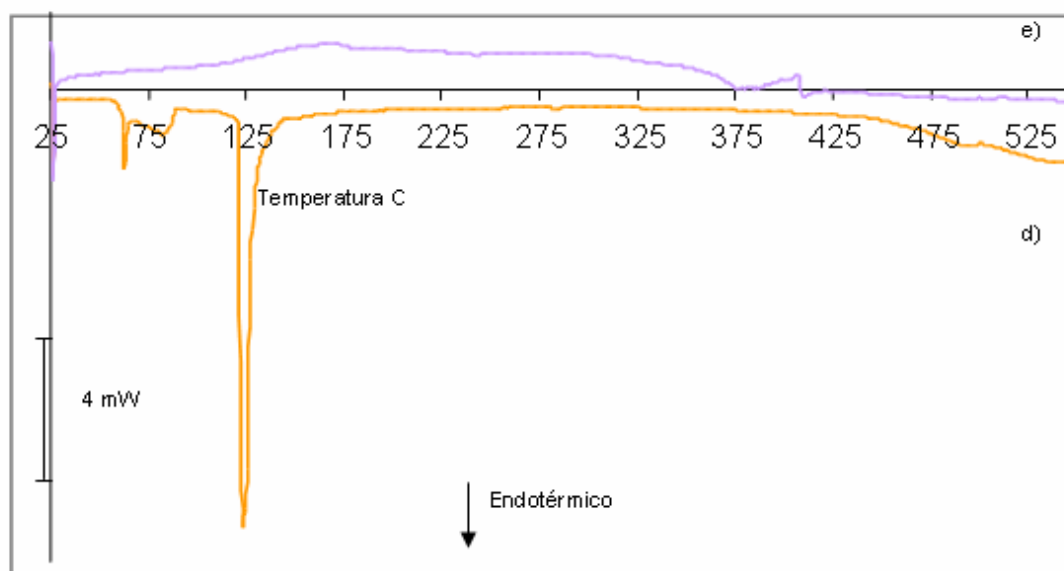
3.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se hizo DSC por dos razones: primero, para ver la estabilidad térmica de los productos formados y segundo, para ver si después del tratamiento térmico se podía identificar sólo una fase por difracción de rayos X. La gráfica de DSC correspondiente a las mezclas con fracciones de Ca =0, 0.1, y 1 se muestran en la figura 3.6; La gráfica de DSC correspondiente a las mezclas con fracciones de Ca =0.2 y 0.3 se muestran en la figura 3.7. Se puede observar que las curvas (b), (c) y (e), con valores de $X= 0.0, 0.1$ y 0.3 , respectivamente, son similares entre sí, así como (a) y (d) con valores de $x = 1$ y 0.2 , respectivamente.

Las tres primeras curvas muestran un pico pequeño a una temperatura de 410°C para la curva (e), para la curva (b) a una temperatura 430°C y para la curva (c) a una temperatura de 425°C . Para las curvas (a) y (d) sus picos son grandes a una temperatura aproximada de 130°C para la curva (a) y para la curva (b) a una temperatura aproximada de 125°C .



FIGURAS 3.6 Gráfica DSC de mezclas de polvos molidos 4.5 hr a) $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, b) $2\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, y $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = c)$ 0.1



FIGURAS 3.7. Gráfica DSC de mezclas de polvos molidos 4.5 hr $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = d)$ 0.2, e) 0.3.

Los pronunciados picos endotérmicos en las incisos (a) y (d) no se han podido explicar, pero para las curvas de los incisos (b), (c) y (e) se piensa que los pequeños picos se podrían asociar a la transformación $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$

3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO

La gráfica de TGA correspondiente a las mezclas con fracciones de Ca =0, 0.1, y 1 se muestran en las figura 3.8; La gráfica de TGA correspondiente a las mezclas con fracciones de Ca =0.2 y 0.3 se muestran en la figura 3.9. Se puede apreciar que las cuervas (b), (c) y (e), con valores de X= 0.0, 0.1 y 0.3, respectivamente, son parecidas entre si, así como las curvas (a) y (d) con valores de x = 1 y 0.2, respectivamente. En las cuervas (b), (c) y (e) hay una ganancia de peso y en las curvas (a) y (d) hay una perdida de peso. Las curvas que muestran una ganancia en peso son las mismas que en DSC muestran unos picos pequeños en las curvas de DSC y las curvas que tienen pérdida de peso son las mismas que en DSC muestran picos endotérmicos pronunciados a baja temperatura. Las ganancias en peso para los incisos (c) y (e), 3.7% y 4.35%, están cercanas a las asociadas con la reacción: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ con x= 0.1 y 0.3, que son 4.5 y 4.75%, respectivamente. Las reacciones asociadas a las pérdidas en peso en los incisos (a) y (d) no han sido identificadas

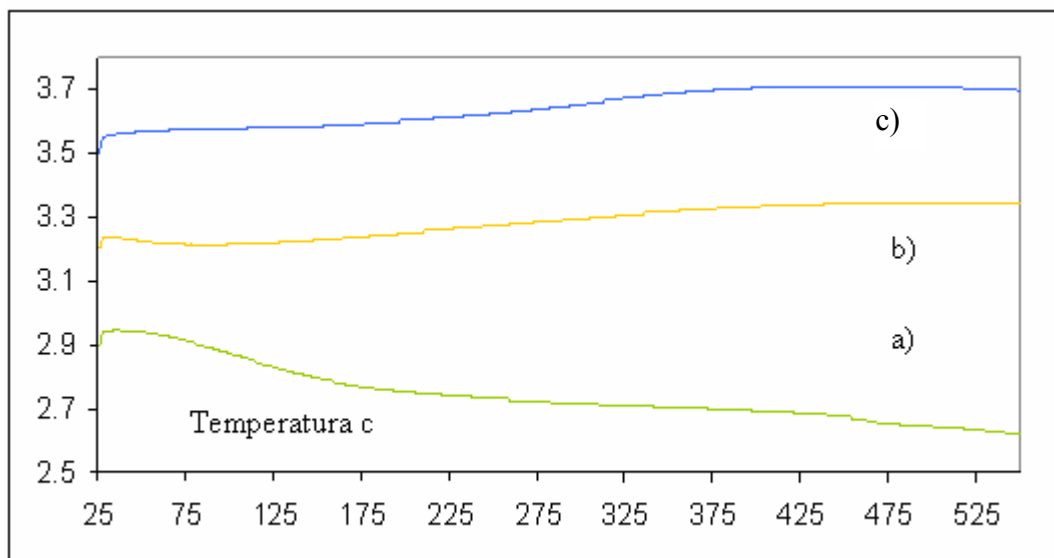


FIGURA 3.8 Gráficas TGA de mezclas de polvos molidos 4.5 hr a) $2\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, b) $2\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, y c) $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con x = 0.1

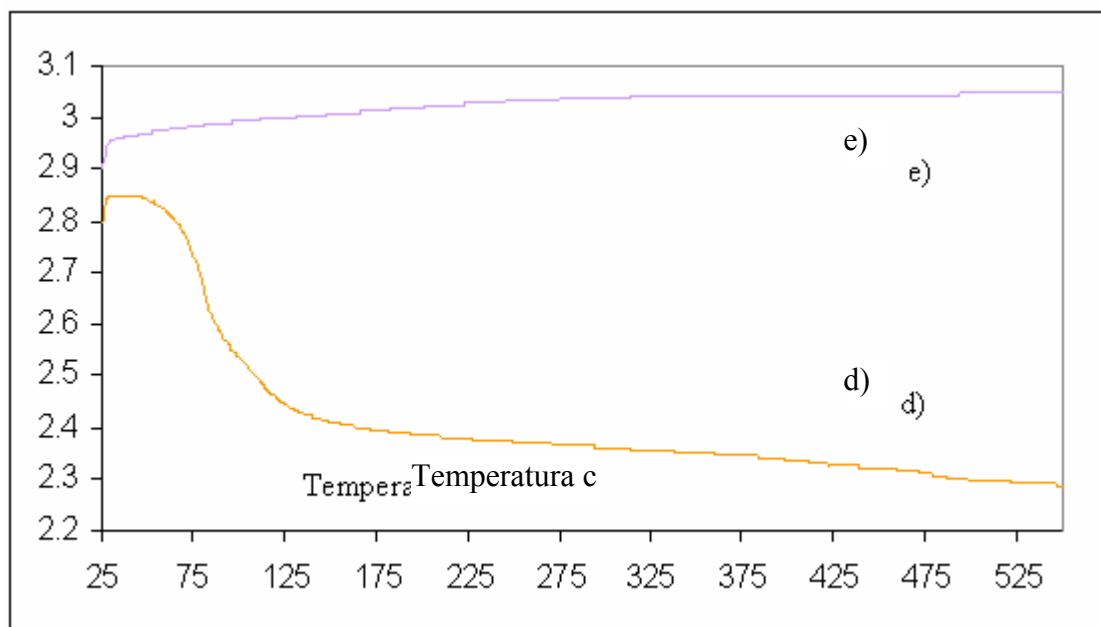


FIGURA 3.9 Gráficas TGA de mezclas de polvos molidos 4.5 hr. $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = \text{d) } 0.2, \text{ e) } 0.3$.

Se hizo TGA hasta 1300°C para ver la estabilidad térmica de las muestras; la muestra con fracción de Ca 0.1 gana peso de 25 hasta 489°C , pierde peso a partir de 489 hasta 1260°C y a partir de esta temperatura empieza a ganar peso de nuevo. La muestra con fracción de Ca 0.3 gana peso de 25 hasta 469°C , a partir de esta temperatura la muestra empieza a perder peso hasta 1181°C y luego a esta temperatura empieza a ganar peso otra vez.

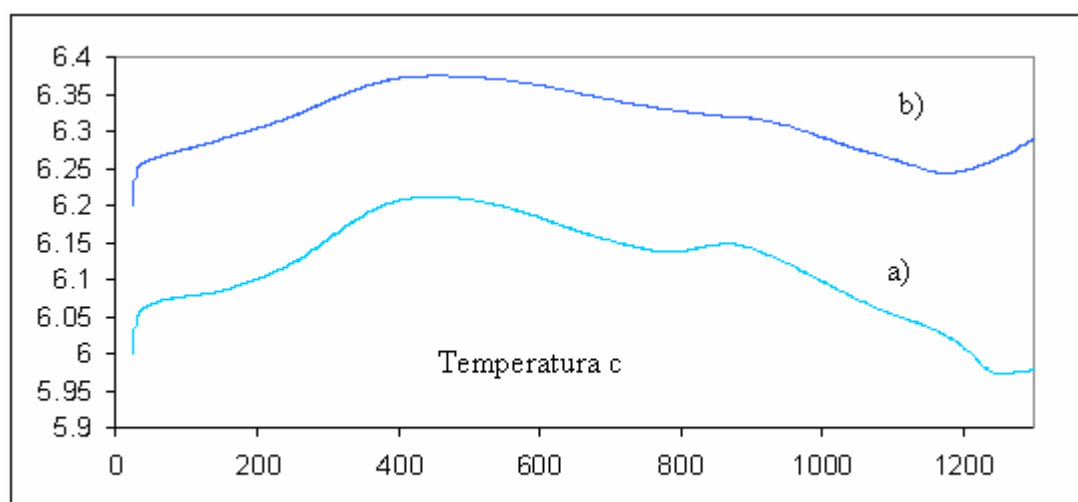


FIGURA 3.10 Gráfica TGA de mezclas de polvos $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = \text{a) } 0.1 \text{ y b) } 0.3$, molidos 4.5 hr.

La ganancia inicial de peso estaría asociada con la reacción: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ con $x = 0.1$ y 0.3 , mientras que la pérdida después de $420\text{--}440^\circ\text{C}$ se debería a la descomposición de la fase rica en oxígeno

3.4 Transformación de la fase durante el calentamiento.

Como se observó en tres de las curvas de DSC que las muestras mostraban ganancia en peso, se pensó que probablemente se debía a una transformación de fase y se procedió a calentar la muestra molida por 4.5 hr y con 0.1 de fracción de Ca, durante 30 min. a 426°C , los difractogramas de la muestra sin calentar y calentada se muestran en la figura 3.11 y se observa que los picos de la fase calentada se desplazan a la derecha, lo que indicaría de la ley de Bragg (como $d = \lambda / 2 \sin \theta$, al aumentar el ángulo θ el seno aumenta y por lo tanto la d disminuye) que las distancia interplanares disminuyen lo que aparentemente estaría asociado a la reacción: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, debido a que para la segunda fase los picos se presentan a mayores ángulos.

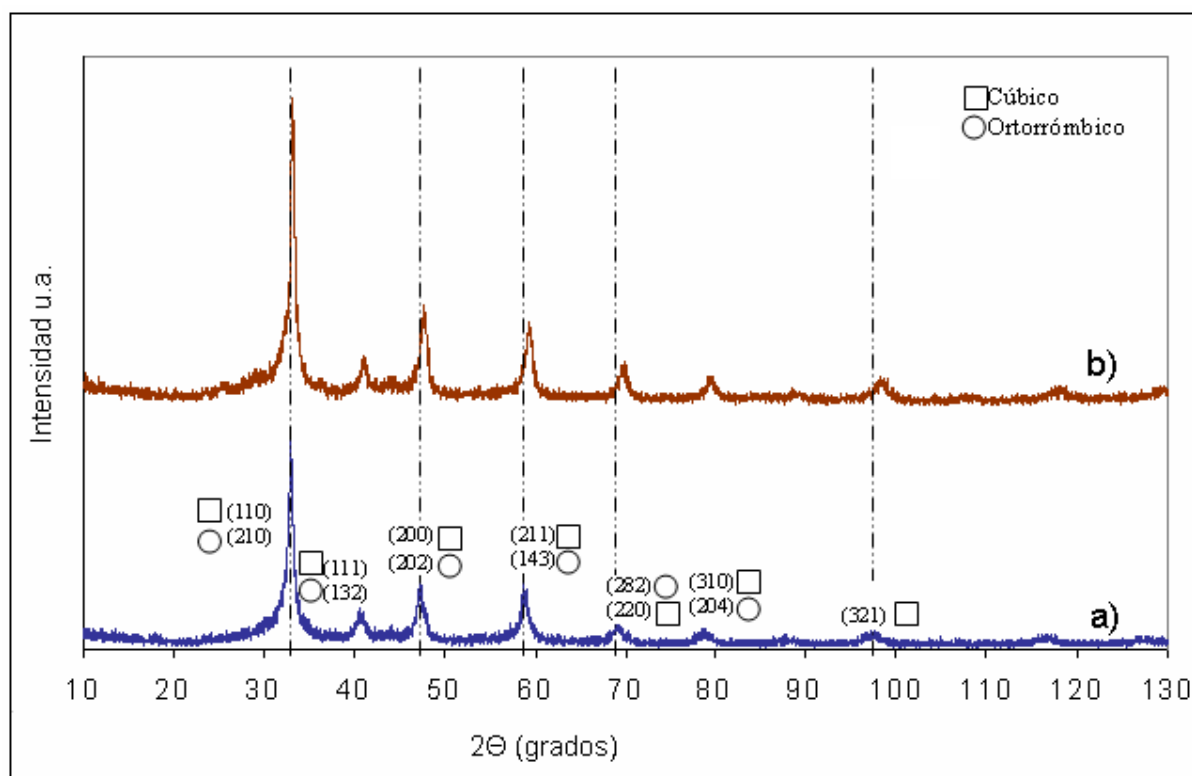


Figura 3.11 Patrones de DRX de las mezclas $2_x\text{CaO} + 2_{(1-x)}\text{SrO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ con $x = 0.1$, a) molidas durante 4.5 hr y b) calentadas adicionalmente 426°C durante 30 min.

CONCLUSIONES

- No se puede decir en forma concluyente si ambas fases están o no presentes, SrMnO_3 y/o $\text{SrMnO}_{2.5}$, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5}$ y/o $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.1$ hasta 0.7) debido a la cercanía de los picos y a que estos son muy anchos debido al tamaño nanométrico y a la microdeformación producidas por la mecano-síntesis.
- Se puede concluir que una fase sin identificar sí se puede formar para muestras con fracción de Ca menores o igual a 0.7, que corresponde a valores de t (*factor de tolerancia*) mayores o iguales a 0.714.
- Se concluyó que los picos de la fase calentada 426°C durante 30 min se expande a la derecha, que la distancia interplanares disminuye lo que aparentemente estaría asociado a la reacción: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.5} + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, debido a que para la segunda fase los picos se presentan a mayores ángulos de barrido mayores.

TRABAJO PENDIENTE

- Tratar de hacer una identificar más completa de las fases que se obtuvieron por mecano síntesis.
- Realizar Moliendas a tiempos mayores que 13.5 hrs para saber si se completa la reacción de formación de la manganita con composición $\text{CaMn}_2\text{O}_{2.5}$ y/o CaMn_2O_3 .
- Realizar mediciones de los niveles de contaminación de hierro de los productos obtenidos.
- Hacer una caracterización de las propiedades eléctricas de los productos obtenidos.

APENDICE

FERROMAGNETISMO, propiedad de algunos materiales que hace que resulten intensamente imantados cuando se sitúan en un campo magnético, y conserven parte de su imantación cuando desaparece dicho campo.

PARAMAGNETISMO, propiedad de los materiales por la que se magnetizan en la misma dirección que un campo magnético aplicado. Los materiales paramagnéticos son atraídos por los imanes. Si el campo magnético aplicado desaparece, también lo hace el magnetismo inducido.

DIAMAGNETISMO, propiedad de los materiales por la cual se magnetizan débilmente en sentido opuesto a un campo magnético aplicado. Los materiales diamagnéticos son repelidos débilmente por los imanes. El magnetismo inducido desaparece si lo hace el campo aplicado. Todos los materiales poseen diamagnetismo, pero el término diamagnético sólo se utiliza para aquéllos en los que esta propiedad no está enmascarada por otro tipo de efecto magnético.

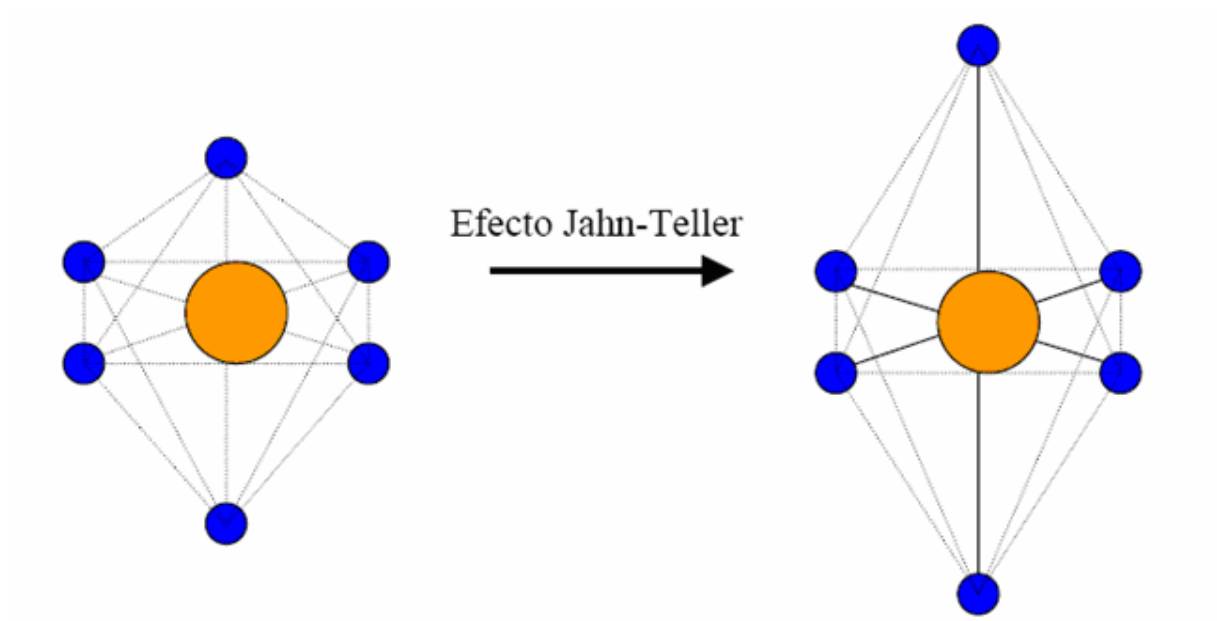
ANTIFERROMAGNETISMO es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección pero en sentido inverso. La **interacción antiferromagnética** es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándolos si tienen el mismo valor absoluto, o reduciéndolos si son distintos. Ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el antiferromagnetismo.

ALEADO MECÁNICO Cualquier proceso mediante el cual se lleva a cabo una combinación o aleación de dos o más elementos químicos y en el cual se hace uso de medios de deformación que directa o indirectamente producen la aleación requerida.

MECANOSÍNTESIS (Molienda Reactiva): emplea un medio mecánico para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido, o bien, entre un sólido y un gas.

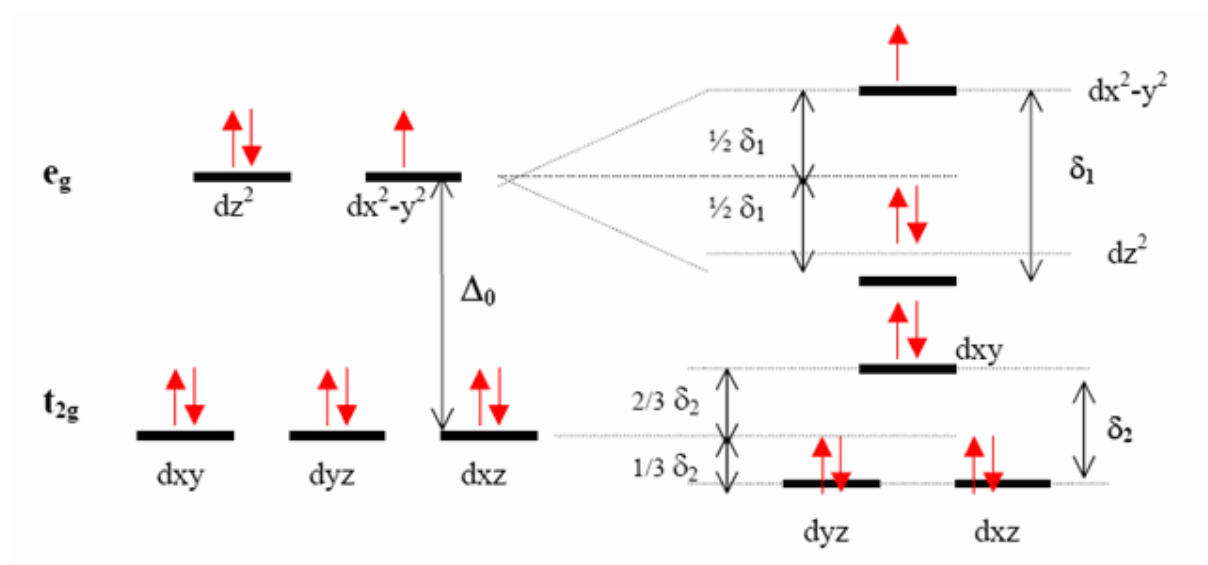
Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller se asocia a la deformación de los poliedros de coordinación. Este teorema propone: cuando a una configuración de alta simetría corresponden, en el átomo central, estados electrónicos degenerados, los ligandos tienden a adoptar configuraciones de más baja simetría, con disminución de la degeneración; con lo que resulta la disminución de la energía del sistema.



Los valores de δ_1 y δ_2 son mucho menores que el de Δ_0 ; y el δ_2 es menor que el de δ_1 .

Ejemplo: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow (d_{xy})^2(d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$



BIBLIOGRAFIA

- [1]. <http://aml.arizona.edu/classes/mse222/1998/perovskite/index.htm>.
- [2]. http://descargas.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/01826418094587199650035/005346_2.pdf.
- [3]. E. Ivanov and Suryanarayana. "Journal of materials synthesis and processing" vol. 8, Nos. 3/4, 2000.
- [4]. John J. Gilman "science". Vol. 274. 4 october 1996. pag. 65.
- [5]. Gerard Demazeau "j. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 11031-11035.
- [6]. Christian Irving Ramirez Alvarado. "Mecanosistesis del Compuesto Carburo de Silicio y su Caracterización", Tesis de licenciatura UAEH Mayo 2006.
- [7]. Oscar Coreño Alonso "apuntes del curso de caracterización de materiales" UAEH.
- [8]. M. Carry, Phil. Mag. 34, 470 (1894).
- [9]. C. C. Koch. O. B. Cavin. C. G. Mckamey, and J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. 43. 1017 (1983).
- [10]. James F. Shackelford. Ciencias de los Materiales para Ingenieros prentice Hall. Tercera edición. México. 1995.