

2. EL proceso sol-gel

2.1 Generalidades

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, incluyendo un estado sol o gel. Es indispensable, con el objeto de una mayor claridad, conocer la terminología básica del proceso y así entender la información relacionada con la temática; los términos que se destacan son:

Sol: suspensión estable de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un *sol* deben actuar sobre las partículas fuerzas que contrarresten la fuerza de gravedad. El término coloidal originalmente se refiere a partículas sólidas que no pasan a través de una membrana de diálisis; partículas que tengan un tamaño comprendido entre 2 nm y 100 nm, aproximadamente. Para conformar los soles se utiliza comúnmente agua o una mezcla de ella con un alcohol, por ejemplo.

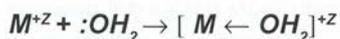
Gel: es una malla tridimensional porosa interconectada, que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene. Si el gel está formado de partículas coloidales, se dice que es un gel coloidal, y si, por el contrario, está formado por unidades químicas subcoloidales, se denomina polimérico. La naturaleza de los geles depende de la coexistencia de una malla sólida y un medio líquido; si el líquido está compuesto principalmente por agua, al gel se le denomina acuagel; si el medio es alcohol, se le denomina alcolgel; si el agua ha sido eliminada completamente del sistema, se denomina xerogel o aerogel, dependiendo del método de secado utilizado.

Gelación: durante el proceso de gelación el gel se rigidiza o aumenta su viscosidad, debido a la formación de redes de "grandes" cadenas (polimerización inorgánica). Cuando el sistema cambia bruscamente de viscosidad, de líquido a una fase sólida, se dice que ha gelado. El punto de gelación y las propiedades de los soles y geles cerca de este punto han sido estudiados y constituyen los "fenómenos críticos" del proceso.

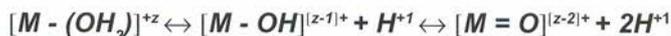
Precipitado gelatinoso: es un estado intermedio entre el estado gel y la formación de precipitados en el seno del sistema. Aunque esta definición es ambigua, se debe aclarar que el precipitado es el resultado de la formación de agregados densos que no se han dispersado totalmente en el sistema.

Los precursores más utilizados en el proceso sol-gel son los compuestos metalorgánicos, cuya fórmula química es: $M-(OR)_n$, donde **M** es el metal ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, \dots$), **OR** es un grupo alcóxido ($-OCH_3, -OCH_2CH_3, \dots$) y **n** es la valencia del metal. Otros precursores utilizados son las sales solubles en agua, entre las cuales están los nitratos, los cloruros y los sulfatos, que son los comúnmente usados. En muchas aplicaciones, por consideraciones de costo, las sales se hacen más atractivas que los alcóxidos. Durante el proceso sol-gel ocurren varias reacciones, que ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel.

2.1.1 Hidrólisis. La primera reacción que se da durante el transcurso del proceso es la de hidrólisis, que se lleva a cabo por la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse en agua los cationes metálicos, compuestos metal-orgánicos, estos se desarrollan de la siguiente forma:



Durante esta reacción ocurre una transferencia de carga del orbital $3a_1$, del agua, al orbital d, vacío del metal. Esto ocasiona que la carga parcial del hidrógeno se incremente, haciendo que en la molécula de agua la esfera de coordinación del catión se vuelva más ácida y se desprotona liberando un H^+ . Dependiendo de la acidez del agua solvatada, del pH del sistema y de la magnitud de la carga transferida, el siguiente equilibrio se puede establecer.



La reacción anterior indica cómo se puede hidrolizar el catión. Según esta reacción se pueden presentar tres tipos de ligandos:

- M - (OH_2) : complejo Acuoso
- M = O: complejo oxo
- M - OH: complejo Hidroxo

2.1.1.1 Hidrólisis catalizada en medio ácido. Se trata de una reacción basada en un ataque nucleofílico del agua al átomo de metal; si se utiliza un metal alcóxido, los ácidos aumentan la electrofilia del metal y transforman los grupos -OR en los mejores grupos salientes ROH (ver figura 2.1).

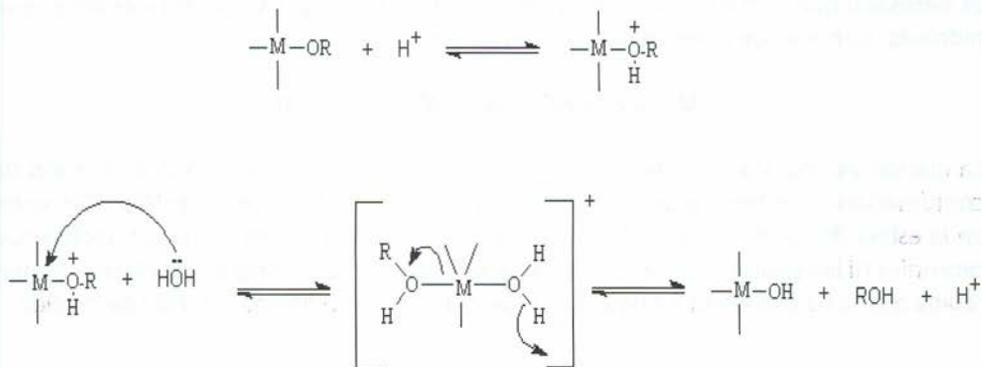


Figura 2.1. Hidrólisis catalizada en medio ácido

2.1.1.2 Hidrólisis catalizada en medio básico. Se trata de una reacción basada en un ataque electrofílico del grupo hidroxil al átomo de metal. Las bases aumentan la nucleofilia del agua produciendo OH⁻ (ver figura 2.2).

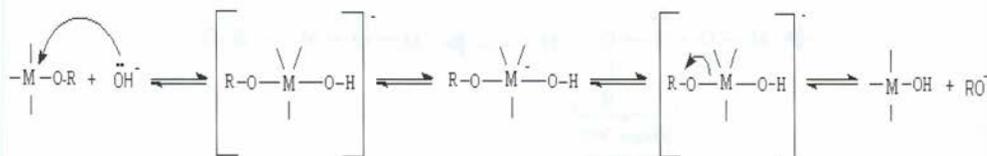
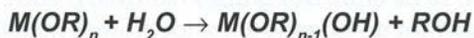


Figura 2.2. Hidrólisis catalizada en medio básico.

En general, la reacción que explica la hidrólisis en el sistema es:



Colocando el agua y el alcóxido en un solvente mutuo se origina un mecanismo que se desarrolla en tres pasos:

- Ataque nucleófilo al átomo metálico a través del oxígeno de una molécula de agua.
- Transferencia de un protón del agua a un grupo -OR del metal, y
- Liberación de una molécula resultante ROH.

2.1.2 Condensación. Tan pronto se forman los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, durante etapa de hidrólisis, estos reaccionan rápidamente con otros grupos, produciendo oligómeros ramificados y polímeros. A este proceso se le conoce como condensación. Dependiendo de las condiciones experimentales, la policondensación se produce mediante dos mecanismos competitivos, denominados olación y oxolación;

es necesario que inicialmente se dé la reacción de olación, que se produce entre grupos hidróxilo, formándose puentes hidroxilo según la reacción:



La olación es una reacción de adición nucleófila que tiene lugar cuando el número de coordinación del átomo metálico no está completo ($N-Z > 0$). El grupo nucleófilo ($-OH$) entra en la esfera de coordinación del metal. En esta reacción no es necesaria la transferencia protónica ni la expulsión de un grupo saliente, por lo tanto, la cinética de olación es más rápida que la de oxolación. La figura 2.3 muestra el proceso de una reacción de olación.

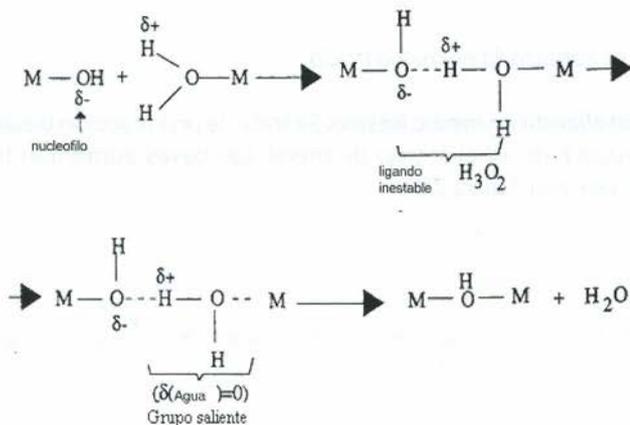


Figura 2.3. Reacciones de olación.

La reacción de oxolación se da entre dos grupos hidroxilo o entre un grupo hidroxilo y el alcóxido, formándose puentes de oxígeno entre los átomos metálicos según la reacción:



Esta es una reacción de sustitución nucleófila que ocurre a través de la eliminación de una molécula de H_2O o de $R-OH_x$, tal como se indica en la figura 2.4.

Las tres reacciones (hidrólisis, olación y oxolación) están presentes en la transformación del alcóxido metálico para la formación de una red inorgánica, cuya estructura depende de estas reacciones.

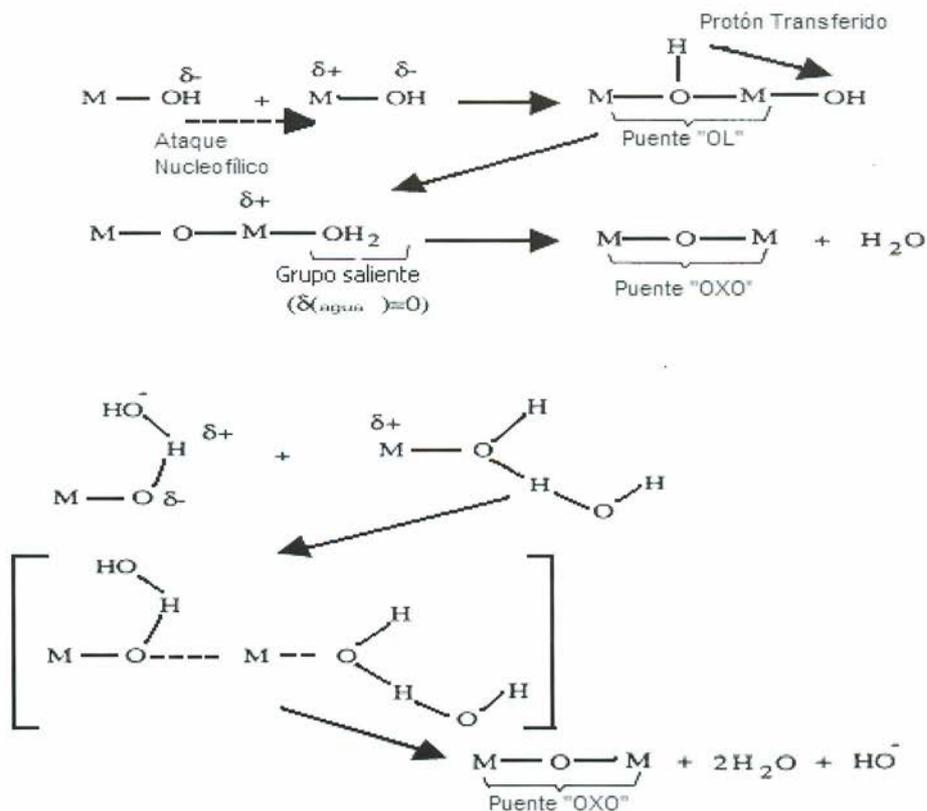


Figura 2.4. Reacciones de oxolación.

Hay muchos factores que pueden afectar los procesos anteriormente mencionados, entre ellos se encuentran el pH, la concentración del solvente, el agua, la temperatura y la presión, entre otros. Cada uno de estos parámetros puede influir sobre la formación de la red resultante y modificar sus propiedades, lo que ocasiona que en el proceso se presenten muchas variables, dando origen a una flexibilidad en la estructura y propiedades del material final. Por otra parte, la gran cantidad de variables ocasiona que el proceso no sea de fácil control.

2.1.3 Influencia del precursor. La elección del precursor es importante cuando se requiere obtener un material, ya sea vidrio o cerámico, para una aplicación específica, siendo un factor muy importante enfatizar su influencia en el recubrimiento para una aplicación en particular. Un parámetro importante por tener en cuenta para la elección del precursor es el número de instauración, que está expresado por la diferencia N-Z, donde N es el número de coordinación que normalmente presenta el catión y Z su estado de oxidación. Con base en este valor se puede determinar el grado de reactividad del precursor.

En la formación de materiales multicomponentes, como es este caso, se debe tener en cuenta que hay distintas velocidades de hidrólisis en los precursores, debiendo controlar la velocidad del más rápido, ya que esto ocasiona que no se alcance una condición homogénea y uniforme de los elementos en el sistema. Este efecto se estudiará durante el proceso de elaboración de soles en el desarrollo de este trabajo.

2.1.4 Influencia del alcohol. Tanto los precursores (silicio, titanio y zirconio) como el agua no son miscibles en el medio de reacción y es por esto que se requiere el uso de un solvente que permita la solubilidad del sistema. Se emplea entonces el alcohol, que juega un papel importante en el proceso, debido a que aumenta la solubilidad del medio, permitiendo la homogeneidad en el sol.

Es importante que se utilice un alcohol que contenga radicales orgánicos similares a los del alcóxido, para evitar la reesterificación, es decir, reacciones parásitas que ocasionen un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal, modificando su velocidad de reacción.

Se debe tener en cuenta que durante las reacciones del proceso sol-gel se libera alcohol, por lo que se genera exceso de él en el sistema, lo que ocasiona que las reacciones de hidrólisis no se desarrollen completamente.

2.1.5 Influencia de la cantidad de agua. La cantidad de agua requerida teóricamente para la hidrólisis de un alcóxido es de tantos moles de agua como radicales alcóxido estén unidos al átomo metálico por mol de alcóxido empleado. Se ha observado que cuando la cantidad de agua es mayor a la estequiométrica se producen polímeros entrecruzados, dando lugar a redes tridimensionales, conformándose geles monolíticos y posibles vidrios monolíticos. Bajas concentraciones de agua favorecen la formación de redes lineales, que son favorables para la conformación de recubrimientos y fibras.

2.1.6 Efecto del catalizador. Este es un factor decisivo en la cinética de la hidrólisis y de la policondensación. La acidez del sol permite regular su estabilización o desestabilización, ya que influye directamente en el tipo y concentración de especies predominantes o estables para una concentración determinada. En cuanto a la cinética, en medio ácido la hidrólisis es muy rápida, pero la policondensación es lenta, y en un medio alcalino la hidrólisis normalmente no se completa y se produce repentinamente la policondensación, con la formación de partículas de mayor tamaño. Este comportamiento es muy importante para la preparación de los polvos reactivos usados como precursores de materiales cerámicos. La hidrólisis realizada en medio ácido origina polímeros relativamente pequeños y aislados, mientras que en medio básico se obtienen especies polinucleares de mayor tamaño y redes tridimensionales.

2.1.7 Secado y consolidación. Durante el proceso sol-gel ocurren en el sistema diferentes transformaciones químicas y estructurales. En el transcurso de la transformación de gel húmedo a gel seco se produce desorción física de agua y disolvente, produciéndose

contracción y endurecimiento del material; generalmente, durante esta etapa las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente.

Los geles secos presentan un elevado número de poros, que se eliminan mediante tratamiento térmico. Durante este proceso se produce carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales, por lo tanto, es importante un adecuado programa de calentamiento para controlar, y evitar, la formación de grietas y destrucción del material. En este caso, el calentamiento debe realizarse a velocidades muy lentas, para que el agua residual, así como la materia orgánica, puedan difundirse fácilmente al exterior. Por lo tanto, la forma como se desarrolle el proceso de densificación afectará las propiedades últimas y la calidad del material tratado térmicamente.

2.2 Recubrimientos protectores obtenidos por sol-gel

El proceso sol-gel no es una técnica reciente; la obtención de materiales en los que se usan precursores coloidales y compuestos metalorgánicos se inició hace más de 50 años. Los primeros materiales que se obtuvieron fueron los vidrios, que parece son los más adecuados para ser preparados por esta técnica; específicamente, el primer material obtenido fue un vidrio uniforme de color rubí oro. La técnica sol-gel decayó un poco, pero tomó nuevamente auge a partir de los años setenta, debido a la gran diversidad de materiales que se pueden obtener y que presentan propiedades específicas muy interesantes, como ópticas, anti-corrosivas, etc.

Este proceso se basa en la polimerización química de especies químicas en estado líquido (sol) a baja temperatura. El sol es un sistema constituido por una fase dispersa de partículas coloidales (1-100 nm) en líquidos. En este proceso se dan principalmente reacciones de policondensación e hidrólisis que originan especies polinucleares, oligómeros, que ocasionan un aumento en el valor de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel).

Una de las innovaciones importantes que ofrece el proceso sol-gel es la posibilidad de preparar, a temperatura ambiente, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad y que no se pueden obtener por los métodos tradicionales. Además, como se parte de compuestos químicos muy puros, que se mezclan en soluciones acuoso-alcohólicas a temperatura ambiente, se obtienen materiales con pocas impurezas y más homogéneos que aquellos que se obtienen a partir de los procesamientos convencionales a altas temperaturas.

El procesamiento de cerámicos mediante esta técnica involucra gran cantidad de reacciones y puede emplear una gran variedad de precursores químicos.

Existen varias formas de preparación de materiales vía sol-gel; las más comunes se muestran en el esquema de la figura 2.5. En la parte izquierda de esta figura se indica

cómo un sol coloidal es preparado. Los polvos cerámicos son precipitados del sol, y esto se hace, generalmente, cambiando el pH. Los polvos resultantes se secan y posteriormente se usan técnicas tradicionales del procesamiento de materiales cerámicos para conformar las piezas. En la parte intermedia de la figura 2.5 se muestra cómo las partículas en el sol coloidal se conectan para formar el gel, que se deja secar para formar un cerámico poroso, que posteriormente se somete a una etapa de tratamiento térmico de consolidación (sinterización) para cristalizar o densificar el material. Por último, se indica cómo un gel es formado por polimerización de unidades individuales de oligómeros en lugar de la unión de partículas coloidales.

Para el proceso, se puede sumergir el sustrato dentro de la solución o depositar la solución sobre el sustrato; estas son solo algunas de las técnicas utilizadas. Hay que aclarar que la inmersión se debe realizar antes de la gelación, lo que hace que el proceso sol-gel sea una técnica conveniente para conformar recubrimientos.

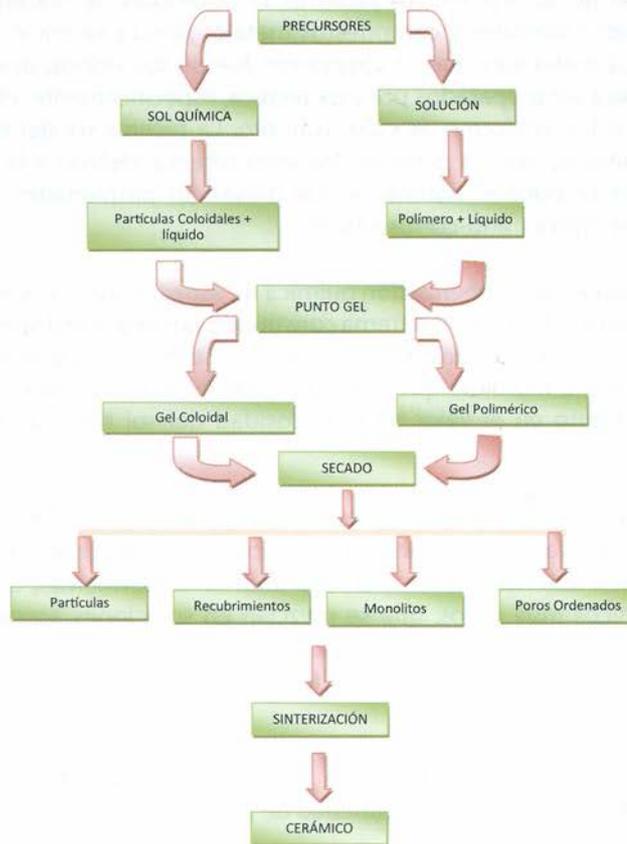


Figura 2.5. Preparación de materiales vía sol-gel.

Como ya se mencionó, el proceso sol-gel es una técnica muy versátil, de gran interés para la síntesis de materiales; sin embargo, como muchas otras técnicas, presenta ventajas y desventajas, tal como se indica a continuación.

Ventajas del proceso sol-gel:

Posibilidad de obtener productos especiales como polvos, películas o recubrimientos, microesferas, fibras.

Obtención de nuevos sólidos con propiedades mejoradas.

Alta pureza de los materiales obtenidos.

Homogeneidad en los materiales obtenidos.

Ahorro energético durante el proceso.

Control sobre el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos.

Posibilidad de realizar mezclas de varios óxidos a nivel atómico, favoreciendo la uniformidad de los aditivos o dopantes en el sistema.

Desventajas del proceso sol-gel:

Elevado costo de los precursores.

Existencia de poros y carbón residual.

Periodos largos para la formación de los productos.

2.3 Conformación de recubrimientos

2.3.1 Métodos de obtención de recubrimientos. Una vez sintetizada la solución por el método sol-gel, los recubrimientos pueden ser conformados por varias técnicas, entre las cuales se destacan:

Termoforesis

Deposición en fase vapor

Rocío pirolítico

Electrodeposición

Método de inmersión

Conformado por centrifugado

Electroforesis

Estas técnicas se pueden aplicar a gran variedad de geometrías de los sustratos, lo que representa una ventaja de los recubrimientos obtenidos por vía sol-gel. Además, los recubrimientos vía sol-gel se pueden conformar por técnicas que representan menor costo económico y menor simplicidad en su conformado. Para el desarrollo de esta investigación, los recubrimientos se depositaron por inmersión (*dip coating*), debido a su simplicidad y bajo costo, técnica de la cual haremos referencia a continuación:

Método de inmersión "dip coating". El proceso consiste en introducir el sustrato por recubrir en el sol que se ha conformado previamente, mantenerlo sumergido hasta que la solución lo recubra perfectamente y luego extraerlo a velocidad constante. Una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y, al entrar en contacto con la atmósfera, comienza a gelificarse por deshidratación brusca. Este método se divide en etapas bien diferenciadas, que son: inmersión del sustrato, extracción a velocidad controlada, drenaje con evaporación de disolventes y consolidación de la capa. El esquema del proceso se muestra en la figura 2.6.

a. Inmersión del sustrato en la solución. En esta etapa la solución recubre al sustrato y lo infiltra, en el caso de que el sustrato sea poroso.

b. Extracción del sustrato a velocidad controlada. Es una de las etapas más importantes del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, a velocidad constante, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde intervienen la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera. Como resultado, se forman dos capas de líquido: una exterior, que retorna al baño, y otra interior, que queda adherida al sustrato.

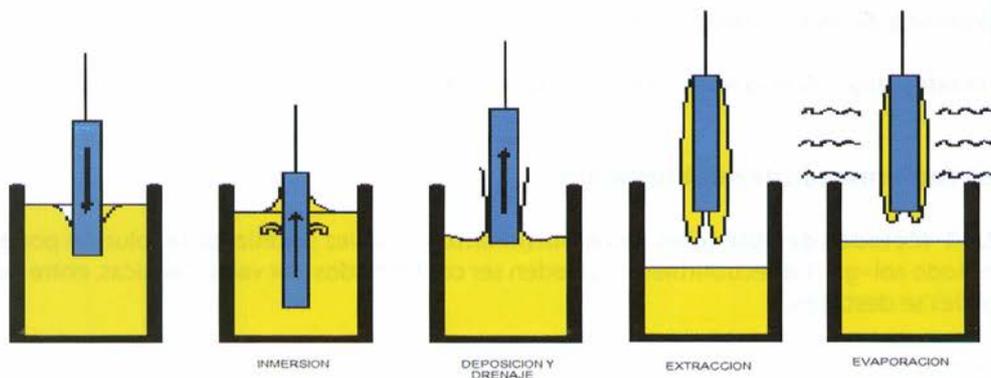


Figura 2.6. Etapas del proceso "dip coating".

c. Drenaje de la película por evaporación de disolventes. Durante el proceso de extracción de la capa de la solución, la película estará sometida a un gradiente de velocidades, con una velocidad menor en la parte del líquido que está cerca del sustrato. Pero debido a la

baja velocidad, además de que es constante, no se produce un gradiente muy grande de velocidades a lo largo del espesor de la capa. En el caso de una baja velocidad de evaporación de los disolventes, el espesor de la capa se reduce rápidamente por drenaje; en el caso contrario se producen fenómenos de solidificación prematura de la capa, originándose aumentos puntuales de viscosidad con el consiguiente gradiente de espesores. La capa líquida drena con facilidad cuando la velocidad de extracción es reducida, dando lugar a espesores finales bajos, y drena con más dificultad cuando la velocidad es elevada.

2.3.2 Tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. El tratamiento térmico para adherir partículas en una estructura coherente y predominantemente sólida se da vía eventos de transporte de masa que frecuentemente ocurren a escala atómica. El tratamiento térmico es resultado del movimiento atómico estimulado por una alta temperatura. Generalmente los procesos difusivos son los dominantes. Diferentes variables influyen la velocidad de tratamiento, como la densidad inicial, el material, el tamaño de la partícula, la atmósfera de sinterización, la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento.

La progresión geométrica asociada con la sinterización puede dividirse en tres estados: inicial, intermedio y final. Durante el estado inicial las partículas forman contactos entre ellas; a medida que avanza la densificación se formarán nuevos contactos y se harán variaciones en el grado de tratamiento térmico de punto a punto en la microestructura debido a un retardo en la formación de contactos; con un tratamiento prolongado, los poros de la estructura serán pulidos, llevando al estado intermedio. El estado intermedio corresponde a un estado abierto, en él la velocidad de sinterización decrece continuamente y es muy susceptible a la formación de una morfología de poro-grano; el crecimiento del grano ocurre en la siguiente fase de la sinterización, durante la cual los poros se volverán esféricos y aislados; la eliminación de poros aislados es difícil en este punto. El estado final del tratamiento térmico corresponde al estado cerrado; los poros esféricos se contraen lentamente por difusión de vacancia en las fronteras de grano; tal densificación es susceptible a un relativo tamaño de grano y al acoplamiento de poros a las fronteras de grano; cualquier aire atrapado en los poros inhibirá la densificación.

Efectos del tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. La principal razón para realizar el tratamiento térmico es mejorar las propiedades compactas, tales como dureza, transparencia, resistencia, conductividad eléctrica, expansión térmica, saturación y resistencia a la corrosión. La susceptibilidad de cada una de esas propiedades en el grado de tratamiento puede ser diferente, pero en general mejora con el grado de densificación.

La disminución en el tamaño de la partícula es favorable, porque partículas más pequeñas llevan a velocidades de calentamiento más rápidas y a películas más resistentes. Un mayor tiempo de tratamiento térmico llevará a más expansiones en el proceso. La temperatura

de tratamiento es una de las variables más influyentes en este proceso: altas temperaturas dan un proceso más rápido.

2.4 Obtención de recubrimientos sol-gel

Para la obtención de los recubrimientos se realiza el procedimiento que se muestra en el diagrama de flujo de las figuras 2.7 y 2.8.

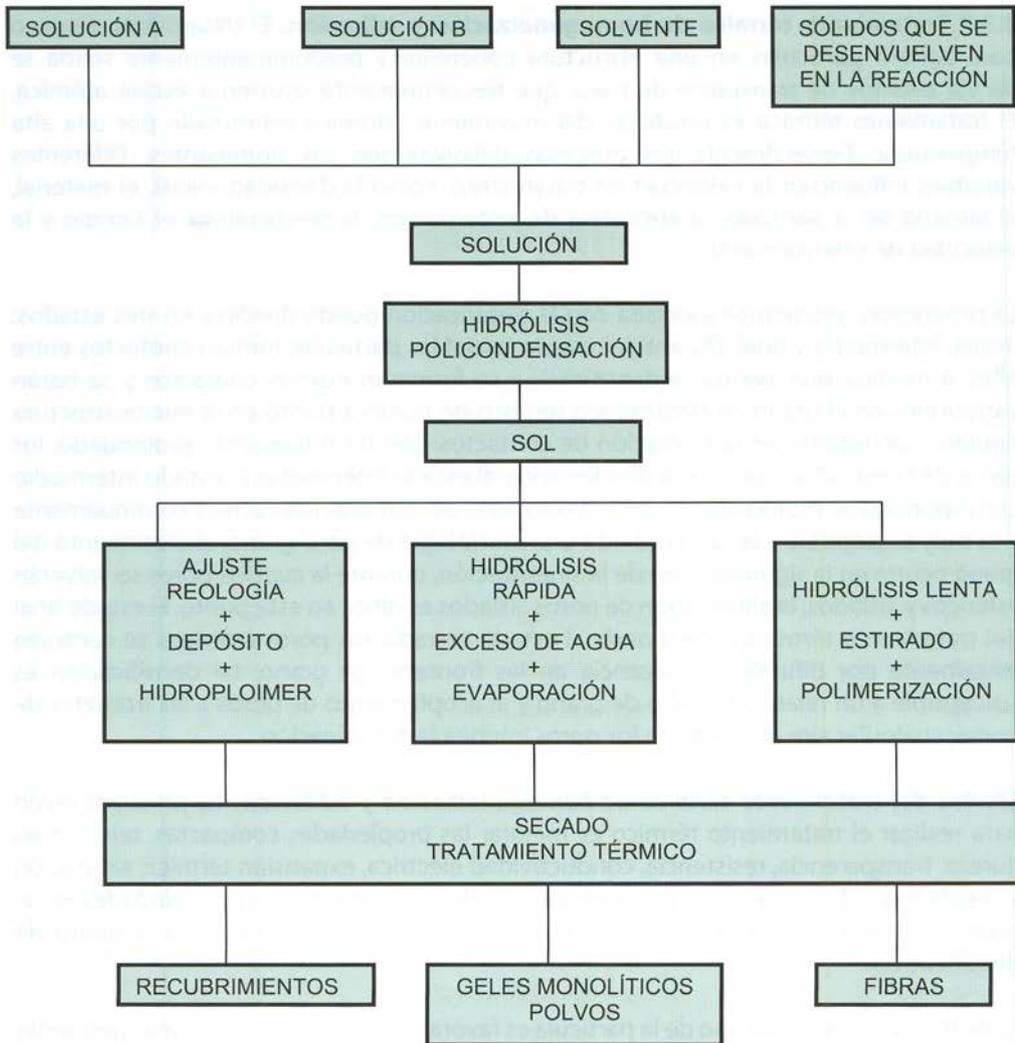


Figura 2.7 Diagrama de flujo para la obtención de recubrimientos cerámicos

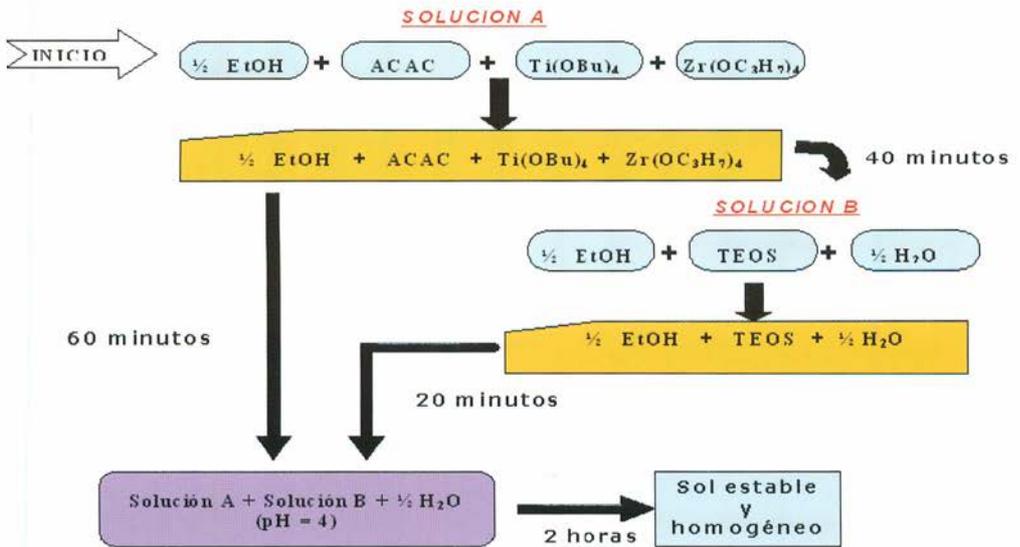


Figura 2.8 Proceso de conformación del sol para el sistema ternario

