

Influencia del hierro en la morfología de cristales de espinela $MgAl_2O_4$

Oxana Vasilievna Kharissova*, Ubaldo Ortiz Méndez**

Abstract

The nature of impurities has a complex influence on crystal morphology and thus it cannot be treated according to a single approach. In this work impurities of iron in sintered spinel were characterized by x-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM)

Keywords: Spinel, crystal morphology, atomic force microscopy.

INTRODUCCIÓN

Las formas de crecimiento de los cristales son muy variadas. Es una consecuencia evidente del gran número de factores externos que influyen en las formas de crecimiento. Los factores más importantes son:

- Impurezas.
- Temperatura de cristalización.
- Sobresaturación de soluciones o vapores.
- Sobre-enfriamiento de fases fundidas.
- Movimiento de solución o fase fundida cerca de la superficie del cristal en crecimiento.

El estudio de las formas de crecimiento de los cristales es muy importante para reconocer las condiciones de aparición de los mismos.

Se acepta que las impurezas son, después de la estructura interna, el factor principal que determina la forma del cristal.¹

La influencia del medio ambiente es otro factor importante en la forma del cristal², así como en su uniformidad, y en la formación de la estructura de las superficies. En trabajos anteriores se ha mostrado como la presencia de hierro influye en la sinterización³ y el parámetro de la celda de la espinela.⁴ Pero es útil e interesante saber como el Fe influye en la morfología del crecimiento de la espinela.

EXPERIMENTACIÓN

Se realizó una serie de experimentos en los que se utilizó un horno convencional. Una serie de mezclas con diferentes composiciones en el sistema $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ fueron preparados a partir de los precursores MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

Las mezclas de 7g fueron calentadas por 15 horas a $1400^\circ C$ en el horno convencional. Para determinar las fases presentes en las muestras se utilizó difracción de rayos-X. Para estudiar la estructura de la superficie de la espinela obtenida, de la cual depende la cinética superficial de cristalización (mecanismo de crecimiento), se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

Las imágenes de MFA fueron hechas en el modo de contacto a temperatura y atmósfera ambiente usando diferentes tamaños de barrido, variando la frecuencia, ganancia y fuerza.

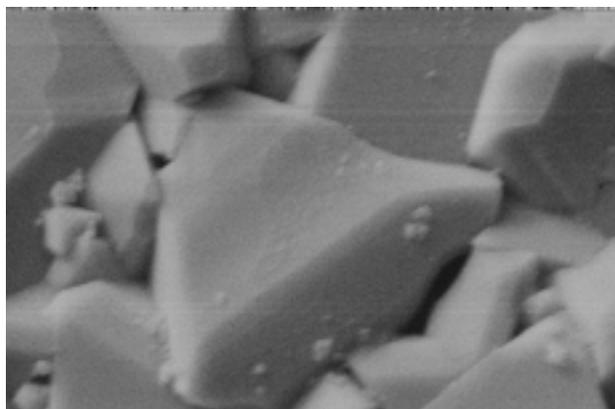


Imagen de microscopía electrónica de barrido de cristales de espinela.

* Facultad Ciencias Físico Matemáticas, UANL.
E-mail: ovkharissova@yahoo.com
oxanavkh@cfm.uanl.mx

**FIME-UANL. E-mail: uortiz@ccr.dsi.uanl.mx

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar la estructura de la superficie de la espinela obtenida, de la cual depende la cinética superficial de cristalización (mecanismo de crecimiento), se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía de fuerza atómica (MFA).

Los estudios están de acuerdo con la teoría cuantitativa de las formas de equilibrio de los cristales del Gibbs y Wulf. Como se sabe, el cristal debe tener la forma que corresponde al mínimo de la suma de la energía superficial a volumen constante. Para la liberación de la energía superficial del cristal no es necesario en principio superar la barrera energética, para que en adelante el proceso pueda seguir solo utilizando Fe_2O_3 .

Utilizando MFA y MEB se encontró una estructura celular (resultado del sobreenfriamiento que se provoca por la acumulación de impurezas cerca de la superficie).

Como se puede ver en la imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica, figura 1, el cristal crece mediante pasos repetidos caracterizados por la energía de la unión del escalón ϕ que puede dividirse en tres partes, ϕ' , ϕ'' , ϕ''' .

Así, para un escalón de la superficie figura 2

$$\phi = \phi' + \phi'' + \phi''' \quad (1)$$

Las energías ϕ' y ϕ'' están en el plano que es perpendicular a la dirección del crecimiento. La energía ϕ''' tiene un ángulo de 90° con respecto a la superficie dada.

Cuando un solo ión empieza a acumularse en la superficie aparece una energía ϕ''' . Cuando se forma una nueva serie de partículas, ubicada cerca de la serie ya terminada, se produce $\phi''' + \phi''$.

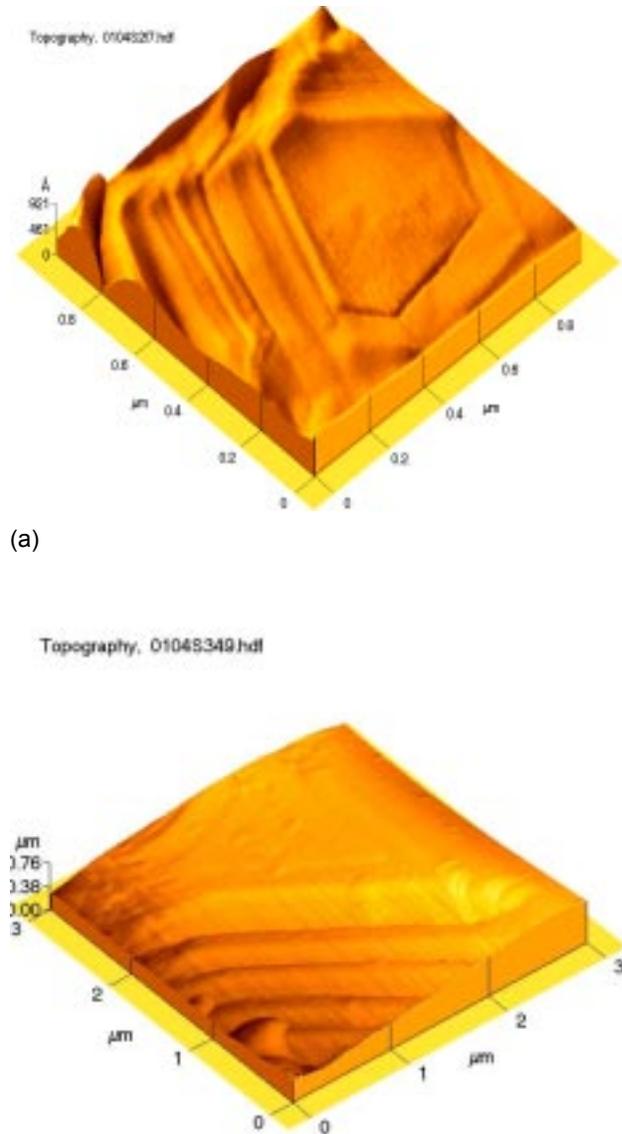


Fig.1. Imagen de la MFA con 5%mol de hematita (a) y 15%mol (b).

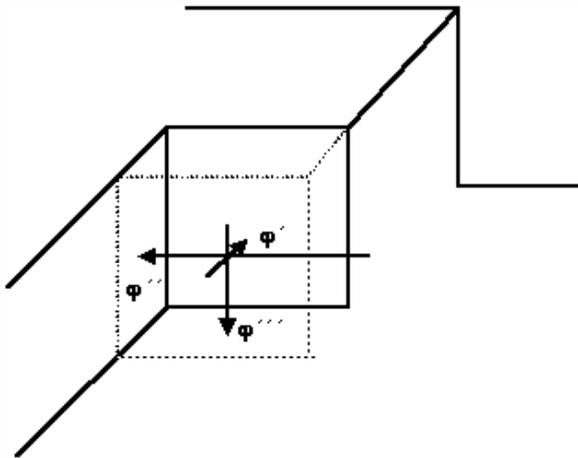


Fig. 2. Tres componentes de la energía del escalón.

Para comprender cuales planos van a crecer en la espinela dada se calcularon las energías de la unión (Tabla I).

Tabla I. Energía de unión calculadas para la espinela.

| energía | plano | φ_1 | φ_2 | φ_3 |
|-------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| $\varphi^{(100)}$ | 100 | 1 | 4 | 4 |
| $\varphi^{(110)}$ | 110 | 2 | 5 | 2 |
| $\varphi^{(111)}$ | 111 | 3 | 3 | 4 |

El inicio del crecimiento de la nueva capa de la espinela para los planos (100) y (110) es debido $\varphi^{(100)}$.

Ya que $\varphi^{(100)} = 1/4/4$, y $\varphi^{(110)} = 2/5/2$, la reunión de los átomos en el plano (110) es más fácil que en el plano (100). Los descansos entre los períodos de crecimiento rápido tangencial al plano (110)

son considerablemente más cortos que en el crecimiento del plano (100). Después de la reunión del primer átomo con la superficie de la capa atómica, ésta sigue creciendo hasta quedar completamente conformada.

Los resultados mostraron que solamente los planos del cubo (100) tienen la superficie completamente lisa. Los planos del rombododecaedro (110) y octaedro (111) consisten en superficies con microescalones y pirámides trigonales, cuyos planos se representan por los planos del cubo.

En el proceso de crecimiento de la espinela los iones se añaden de preferencia en los vértices del cubo, luego en las aristas y solamente en casos excepcionales a la mitad del plano (100). Esto significa que el crecimiento de los planos del octaedro y rombododecaedro no se relaciona con la formación de los núcleos, a diferencia de los planos del cubo. Los planos del rombododecaedro crecen por la adición de capas. Los planos del octaedro crecen por la adición de iones separados.

Las fuerzas de unión disminuyen al aumentar la distancia de separación entre los centros de los átomos.

Si la distancia con respecto a los vecinos cercanos es r_1 , y con respecto a los vecinos más distintos es r_2 , y así sucesivamente, entonces

$$\alpha = \varphi_2 / \varphi_1 = r_1^6 / r_2^6 = 1/8 \tag{2}$$

$$\beta = \varphi_3 / \varphi_1 = r_3^6 / r_2^6 = 1/27, \tag{3}$$

donde α, β son las razones de las fuerzas de los enlaces. El trabajo total es,

$$\varphi = (n_1 + \alpha n_2 + \beta n_3), \tag{4}$$

donde n_1 es número de los vecinos más cercanos, n_2 los segundos más cercanos y n_3 los terceros.

Calculando para los planos de la espinela el trabajo para la separación de los átomos desde el plano del cristal por el método de Cossel se encuentra, que es más fuerte la unión en el plano (111) y más débil en el

plano (100).

Utilizando el teorema del Wulf podemos calcular el trabajo para la separación a partir de la energía superficial.

$$\sigma_{hkl} = \varphi_{hkl} / 2F_{hkl}, \quad (5)$$

donde φ_{hkl} - es el trabajo para la separación de una partícula o una serie de partículas, F_{hkl} en nuestro caso es el parámetro de la celda elemental.

Si las condiciones son que $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2, \varphi_3 = 0$, obtenemos que,

$$\sigma_{100} = 1/2 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{110} = 2/2 \sqrt{2} \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{111} = 3/2 \sqrt{3} \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

Por lo que la forma de equilibrio va a ser el cubo. Los planos del rombo dodecaedro solamente tocan la arista del cubo, los planos del octaedro tocan sus vértices.

Si las condiciones son que $\varphi_1 > 0$; $\varphi_2 > 0, \varphi_3 = 0$, obtenemos

$$\varphi_{100} = (1+4\alpha)\varphi_1 = 3/4 \varphi_1$$

$$\varphi_{110} = (2+5\alpha)\varphi_1 = 21/8 \varphi_1$$

$$\varphi_{111} = (3+3\alpha)\varphi_1 = 27/8 \varphi_1$$

$$\sigma_{100} = 3/4 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{110} = 21\sqrt{2} / 32 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{111} = 9\sqrt{3} / 16 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = 1 : 7\sqrt{2} / 8 : 9\sqrt{3} / 16$$

$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : 7\sqrt{2} / 8 : 9\sqrt{3} / 16$$

Entonces, la forma de equilibrio de la espinela sin hierro en las condiciones dadas es el cubo con el rombo dodecaedro que corta las aristas del cubo en la distancia 7/8 y el octaedro que corta los vértices del cubo en la distancia 9/16 desde el centro del cristal.

Utilizando microscopía de fuerza atómica y electrónica de barrido se midieron los tamaños de los granos (figura 3).

Se puede observar en la figura que el tamaño de los granos se incrementa al aumentar la cantidad de hematita en la muestra.

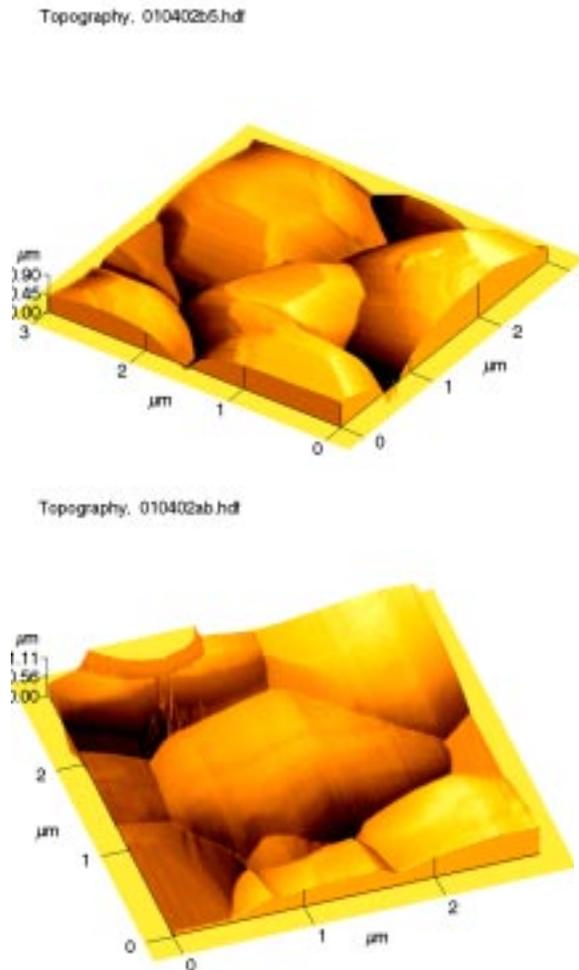


Fig. 3. Los tamaños y forma de los granos en las muestras con: (a) 5% mol; (b) 10%mol de hematita.

Observando mediante MFA las superficies de las espinelas obtenidas con 5%mol, 10 %mol, 15 %mol y 20 %mol de Fe_2O_3 se encontró que con 5% y hasta 10%mol de Fe_2O_3 la mayoría de los planos son como los de la imagen de la figura 1(a). Al aumentar la cantidad de Fe_2O_3 la forma de los planos cambia como se puede observar en la figura 1(b).

El análisis de la superficie mediante espectroscopía de rayos-X en dispersión de energía en las fronteras de granos arrojó una concentración mayor de hierro (Tabla II) que varía según el tipo de plano (Tabla III).

Tabla II. Análisis de los cristales $Mg(Al,Fe)2O_4$ sinterizados en un horno convencional.

| Fe_2O_3 %mol | Mg%Atómico | Fe% atómico |
|----------------|------------|-------------|
| 5 | 6.78 | 2.27 |
| | 5.96 | 2.64 |
| | 5.75 | 2.87 |
| | 5.66 | 3.79 |
| 10 | 6.73 | 2.48 |
| | 5.34 | 2.60 |
| | 6.19 | 4.11 |
| | 6.27 | 4.55 |
| 15 | 4.94 | 9.09 |
| | 4.42 | 11.85 |
| | 4.43 | 13.01 |
| | 4.55 | 15.69 |
| 20 | 4.14 | 9.08 |
| | 4.63 | 15.93 |
| | 4.90 | 17.13 |
| | 4.47 | 22.12 |

Tabla III. Análisis de los planos de los cristales $Mg(Al,Fe)2O_4$ sinterizados en un horno convencional con 20%mol de hematita.

| % Atómico del Fe en el plano (110) | % Atómico del Fe en el plano (111) |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 22.54 | 34.14 |
| 25.09 | 36.27 |
| 22.36 | 35.73 |

Como se explicó antes, los planos que tienen facilidad de crecimiento son los (111) y (110). El plano (110) en su superficie tiene los cationes que están en los sitios octaédricos y el plano (111) en su superficie tiene los cationes que están en sitios tetraédricos y en los sitios octaédricos. Por la cual podemos decir que el hierro ocupa ambos sitios.

Esto explica por que el crecimiento de los planos en su período de formación no es el mismo porque las condiciones externas cambian. En realidad se ve que la frontera entre los planos en la muestra con 10%mol de Fe_2O_3 es ondulada como se muestra la figura 1.(a). Existen dos tipos diferentes de ondulación de la frontera (figura4). En nuestro caso tenemos la situación que se muestra en la figura 4(a).

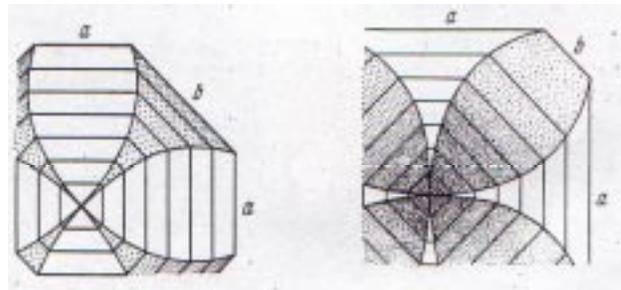


Fig.4. (a) Estructura del cristal con el crecimiento frenándose constantemente en el plano b y absorbiendo intensivamente las impurezas; (b) estructura del cristal con el crecimiento acelerándose constantemente en el plano b, absorbiendo las impurezas.

Esto puede tener lugar debido a causas geométricas. Por ejemplo, veamos dos planos cercanos: AB y BC (figura 5) después de un tiempo los planos van a estar en una posición A'O y OC'. Cerca de los puntos B' y C' se agrupan todas las impurezas de hierro que están en los intervalos CC' y BB'. Cerca del punto D' hay menos impurezas de hierro que están en los intervalos CC' y BB'. Cerca del punto D' hay menos impurezas, ya que $DD' < BB'$. De esta manera, en las zonas que están más cerca de la arista la concentración de hierro es menor que en el plano.

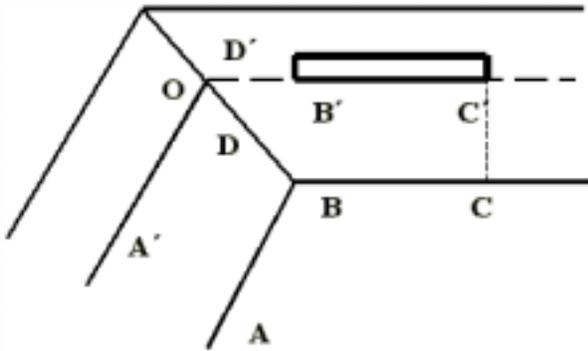


Fig. 5. Captura de impurezas al crecer el plano Fig. 1. Imagen de la MFA con 5%mol. de hematita (a) y 15%mol (b).

El intervalo OB' tiene menos obstáculos para crecer y por lo tanto va a rebasar el plano.

Por otra parte, la distribución de las impurezas en los cristales también depende del gradiente de temperatura. En nuestro caso el calor sale del centro hacia el exterior, en direcciones perpendiculares a los frentes de crecimiento. Es por eso que las impurezas se desplazan del centro hacia la periferia. Eso explica también el alto contenido del hierro en las fronteras.

CONCLUSIONES

La estructura de la superficie de la espinela se determina por los procesos de cristalización los cuales se caracterizan por una parte, por la naturaleza del fenómeno que tienen lugar en la cristalización (mecanismo del crecimiento), y por otra, por las peculiaridades del equipo (estabilización del régimen de calor).

La estructura de la superficie de la espinela es una estructura celular con escalones de crecimiento que indican el grado de desviación del equilibrio químico y termodinámico.

Debido a la simetría de extracción del calor, donde el calor se transmite en la dirección perpendicular al frente de crecimiento, se lleva a cabo un desplazamiento de impurezas de su volumen interior a la periferia. La acumulación de impurezas de hierro cerca de la superficie de las fronteras lleva al sobreenfriamiento que, a su vez, contribuye a la formación de la estructura celular.

Durante el crecimiento de los planos, el período de formación no es el mismo y las condiciones externas cambian.

Las impurezas influyen en la velocidad de crecimiento de los planos. El hierro ocupa los sitios tetraédricos y octaédricos e influye en la morfología del cristal durante su crecimiento.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al PAICYT (Universidad Autónoma de Nuevo León) por el apoyo económico recibido para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

1. West Anthony R., Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, 1984, p.12.
2. Igor Levin, David Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Cristales and Transition Sequences, J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81[8], p.1995-2012.
3. Kharissova O.V., Aguilar J.A., Ortiz U., Effect of Fe on Sintering of Al_2O_3 -MgO- Fe_2O_3 Spinel, MRS Sym. Proc., 2000, vol.580, p.105-110.
4. Ortiz U., Aguilar J., Kharissova O., Effect of iron over the magnesia-alumina spinel lattice, Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, 2001, vol.2, no.2, p.107-116.