

Partícules nanomètriques per a ceràmiques avançades

Josep Costa*

Grup de Recerca en Materials (GRM). Universitat de Girona

Introducció

L'experiència quotidiana ha anat forjant en cadascun de nosaltres una intuïció clara sobre els diferents materials. Així, tots coincidíem en el fet que els materials ceràmics són materials que no es poden deformar i que es trenquen molt fàcilment si reben un petit cop. De fet, aquest comportament *fràgil* és la causa principal per què els materials ceràmics hagin tingut, tradicionalment, un ventall d'aplicacions limitat.

Des de la meitat d'aquest segle, i mercès al desenvolupament de la ciència dels materials, s'ha iniciat un gran esforç en la recerca d'una nova generació de materials ceràmics amb millors propietats que les ceràmiques convencionals, ja siguin propietats òptiques, elèctriques, químiques, mecàniques, de biocompatibilitat, magnètiques o tèrmiques. Són les anomenades ceràmiques *avançades*. En particular, un dels objectius més perseguits és millorar les propietats mecàniques de les ceràmiques i disminuir-ne el comportament fràgil. Aquesta millora en les propietats mecàniques està basada en els avenços tecnològics en els quatre processos implicats en l'obtenció de la ceràmica: la preparació del material precursor, la conformació, el tractament a temperatura elevada (sinterització) i l'acabat de la peça.

En aquest article ens centrem en el primer dels punts esmentats, el material precursor. D'entre els diferents mecanismes per millorar-lo, descriurem com les ceràmiques conformades a partir d'una pols de mida nanomètrica presenten unes propietats mecàniques úniques. Les pols formades per partícules de mida inferior a uns 100 nm se solen anomenar *polis ultrafines* (UFPs: *ultrafine powders*) i cal dir que avui en dia hi ha un interès creixent en els materials que tenen una estructura d'aquestes dimensions (figura 1). De fet, les mecàniques no són les úniques propietats excepcionals dels materials nanoestructurats (Gleiter, 1992; Andrievski, 1994). Les seves propietats òptiques, electròniques o magnètiques mereixerien un altre article sencer.

Per a l'obtenció de partícules d'aquesta mida ha estat necessari desenvolupar noves tècniques completament

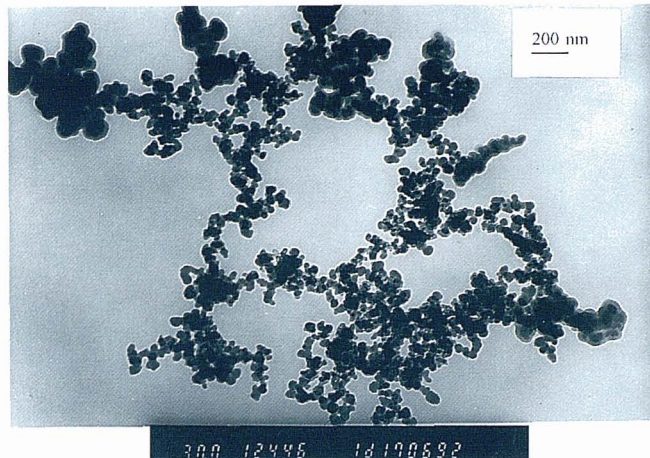


Figura 1: Fotografia obtinguda amb microscòpia electrònica de transmissió de partícules nanomètriques de SiN obtingudes en un plasma de SiH_4 i NH_3

diferents a les tradicionals en el món de les ceràmiques convencionals. Així, han sorgit diferents tècniques que sintetitzen les partícules a partir de gasos. En aquest article fem una breu presentació d'una de les més noves: els plasmes de radiofreqüència de pressió baixa i temperatura baixa. Abans, però, introduïm alguns aspectes rellevants dels materials ceràmics i comentem la influència que pot tenir en cadascun el fet de partir de partícules nanomètriques.

Consideracions generals sobre el material precursor

Abans de centrar-nos en les peculiaritats de les ceràmiques nanoestructurades volem discutir, a partir de consideracions senzilles, quins són els elements de la taula periòdica més adequats per produir ceràmiques amb bones propietats mecàniques i quines són les característiques microestructurals que ha de tenir la pols a partir de la qual s'han de sinteritzar.

Esforç de ruptura intrínsec

Podem començar fent unes consideracions ideals. En un hipotètic material perfecte, sense cap tipus de defecte com ara esquerdes internes, porus, defectes de l'ordenació cristal·lina (dislocacions, vacants, intersticials, etc.)

* Josep Costa i Balanzat (Badalona, 1968) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1995) i és professor ajudant al Departament d'Enginyeria Industrial de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona

l'esforç que provoca la ruptura del material s'anomena *esforç de ruptura intrínsec*, i es pot expressar com (McColm, 1995):

$$\sigma_m = \left(\frac{0,33\Delta H_{sb}\rho E}{M} \right)^{1/2},$$

on ΔH_{sb} és l'energia de sublimació, ρ és la densitat, E és el mòdul de Young i M la massa molecular.

Aquesta expressió és interessant perquè ens diu quins criteris ha de complir un material per tal de presentar un esforç de ruptura intrínsec elevat.

La primera consideració és que ha de ser un material de pes molecular baix. Cal restringir-se als elements de les dues primeres files de la taula periòdica i a les ceràmiques, iòniques o covalents, que se'n poden formar, tant binàries com ternàries. Tanmateix, aquest no és un requisit gaire restrictiu, ja que en aquestes dues files hi trobem alguns dels elements més abundants a l'escorça de la terra: O (47% en pes), Si (27%), Al (8%).

A més del pes molecular baix, cal una densitat elevada i uns punts de fusió i ebullició elevats que corresponen a calors de sublimació elevades. Finalment, pel que fa al mòdul de Young, els materials amb enllaços covalents tendeixen a ser més rígids que els iònics, i perquè els enllaços tinguin aquest caràcter, els elements que els formen hauran de ser electronegatius i d'una electronegativitat similar. Aquest és el cas del C (diamant), i el dels sistemes Si-C, Si-N, etc. A més, cal recordar que el caràcter covalent dels enllaços en una ceràmica és el que li confereix les propietats de resistència a la corrosió, estabilitat tèrmica i resistència mecànica elevada.

Aplicant aquests criteris arribaríem a uns 20 o 30 materials: C, B, Be, Si, B₄C, SiC, BeO, B₂O₃, Si₃N₄, SiAlON, AlN, BN, Al₂O₃, etc.

Esforç de ruptura real. Tenacitat de les ceràmiques

A la pràctica, quan sotmetem una ceràmica a un esforç de tracció la fractura s'esdevé amb un esforç molt menor que l'esforç de ruptura intrínsec (de l'ordre d'un 1%). Això és degut a la combinació de dos fets: els materials ceràmics no es poden deformar plàsticament i, d'altra banda, contenen petites esquerdes en el seu interior.

Tots tenim ben assumit que les ceràmiques no es poden deformar plàsticament. Els materials que sí que es deformen plàsticament ho fan gràcies als anomenats plans de lliscament, que són uns plans d'àtoms de l'estructura cristal·lina que *llisquen* els uns sobre els altres afavorits per les dislocacions. A les ceràmiques això no pot succeir a causa de la fortalesa i direccionalitat de l'enllaç químic i de la complexitat de l'estructura cristal·lina que fa que hi hagi pocs plans susceptibles de ser plans de lliscament (Ashby, 1982).

L'existència de porus i esquerdes a l'interior de les ceràmiques ja va ser proposada al principi del segle.

Quan s'aplica un esforç de tensió sobre un material ceràmic es produeix una concentració de l'esforç a les puntes de les esquerdes (si el material fos deformable plàsticament la punta de l'esquerda es deformaria, es faria més roma, i la concentració d'esforços disminuiria). Aquesta concentració d'esforços pot fer que l'esquerda creixi, que es propagui.

La tenacitat a la fractura (K_c) és la constant del material (com ho és el mòdul de Young o la densitat) que indica la facilitat amb què s'hi propaguen les esquerdes. De fet, una combinació d'esforç de tensió σ i una mida d'esquerda a , causarà la fractura ràpida sempre que es compleixi que $K_c < \sigma(\pi a)^{1/2}$. O, dit d'altra manera, el màxim esforç que podrà suportar una ceràmica (la seva resistència, σ_R) dependrà de la seva tenacitat i de la mida de l'esquerda més gran que contingui: $\sigma_R = K_c/(\pi a_{max})^{1/2}$ (Ashby, 1982).

Aquestes esquerdes, intrínseques als materials ceràmics, són, en part, una conseqüència de ser conformades a partir d'una pols. Així, quan es fa la sinterització, tot i que les partícules se solden gràcies a la difusió dels àtoms, resten porus de dimensions properes a les de les mateixes partícules (això considerant que no hi ha defectes més grollers). És per això que si s'obté el material a partir d'una pols nanomètrica en resulta una ceràmica més resistent.

Peculiaritats del processament de nanopartícules

Sinterització i reactivitat

La mida nanomètrica de les partícules fa que la relació entre la seva superfície i el seu volum sigui extremadament elevada. Com a exemple il·lustratiu podem fer un càlcul senzill. En 1 cm³ de pols formada per partícules iguals de 20 μm de diàmetre (mida petita per a les ceràmiques tradicionals) la superfície total de totes elles és de 0,2 m² (una rajola), mentre que si les partícules són de 20 nm la superfície és de 200 m² (més gran que un camp de bàsquet).

Aquest fet és determinant a l'hora de processar les ceràmiques. Una conseqüència positiva és l'elevada energia superficial de la pols nanomètrica. Recordem que la disminució d'aquest terme d'energia en soldar les partícules és el *motor* de la seva sinterització (Kingery, 1976). Així, és un fet acceptat que la temperatura de sinterització disminueix en disminuir la mida de les partícules.

Aquest és un punt important perquè les ceràmiques covalents són materials de punt de fusió molt elevat i que requereixen temperatures molt elevades per ser sinteritzades, la qual cosa n'encareix i en dificulta la producció industrial. Una altra conseqüència positiva de la disminució de la temperatura de sinterització és el fet que així es disminueix el risc de recristallitzar el material. En la sinterització, o en qualsevol altre tractament

tèrmic posterior de les ceràmiques nanoestructurades, s'ha de parar esment a evitar-ne la recristal·lització i el creixement de gra, ja que en aquest cas es perdrien les propietats degudes a la nanoestructura.

Aquests avantatges en la sinterització són contrarestatats per dues conseqüències més de l'elevada superfície d'aquests materials: la gran reactivitat i l'elevada fricció entre partícules. La fricció entre partícules és més important com més elevada sigui la seva superfície. En el cas de les de mida nanomètrica aquesta fricció dificulta la compactació d'una peça verda (la peça abans de sinteritzar) molt més que en el cas de les ceràmiques tradicionals. Per aquesta raó ha estat necessari recórrer a tècniques de conformació a pressió elevada (\sim GPa), fins i tot a combinar pressions i temperatures elevades.

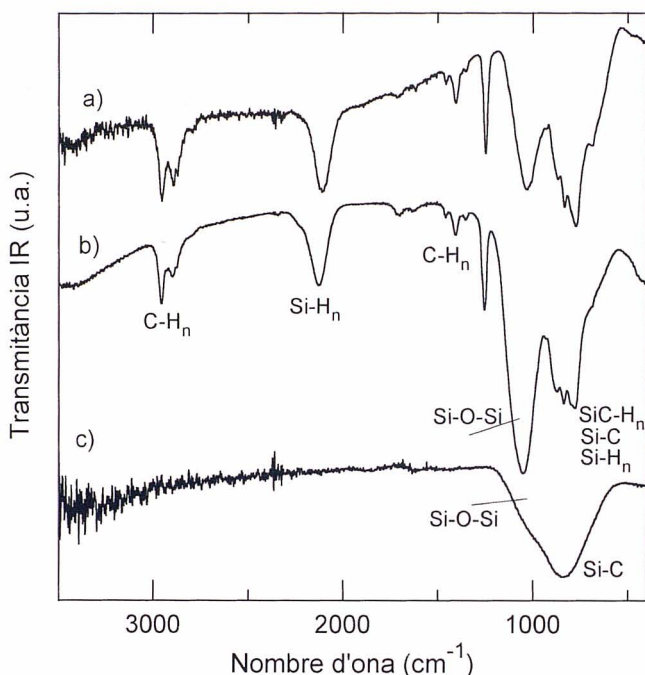


Figura 2: Espectres de transmitància a l'infraroig d'una pols nanomètrica de SiC obtinguda en un plasma de SiH_4 on s'evidencien les adsorpcions degudes a l'hidrogen i a l'oxigen lligats a les partícules: a) minuts després de ser extreta del reactor, b) una setmana després, el pic associat a l'oxidació ha augmentat de manera evident, c) una vegada escalfada fins a 800°C els pics relacionats amb l'hidrogen han desaparegut

L'oxidació o l'adsorció de gasos són fenòmens superficials que en el cas de les nanopartícules, a causa de la seva enorme relació superfície/volum, són molt més importants que en els altres materials. Així, aquesta pols se sol oxidar ràpidament i, a més, conté grans quantitats de gasos adsorbits, com ara CO , CO_2 , H_2 , N_2 (figura 2). És per això que sense unes precaucions extremes la pols es contamina ràpidament. Pensem, per exemple, que en el temps que creix una capa d'òxid de 10 nm, si tenim partícules de $10\mu\text{m}$ se'ns haurà oxidat un 0,5% del nostre material, mentre que si les partícules són de

50 nm aquest percentatge arriba fins al 80%. Les conseqüències negatives d'una pols contaminada són moltes. Per exemple, podem esmentar que si es forma una capa d'òxid en la superfície de la partícula llavors es dificulta la sinterització, ja que aquesta capa actua de barrera en la difusió dels àtoms (Andrievski, 1994).

Mètodes d'obtenció de nanopartícules

Visió de conjunt

En els apartats anteriors hem justificat l'interès de partir de pols nanomètrica. Tanmateix, hi ha una impossibilitat fonamental d'obtenir-la per mètodes tradicionals. Així, és possible demostrar per consideracions mecàniques simples que no es poden assolir partícules inferiors a una certa grandària ($\sim \mu\text{m}$) amb mètodes de trituració o mòlta (McColm, 1995).

Un dels mètodes utilitzats és la preparació de pols sintètica a partir de solucions líquides, procés normalment anomenat "preparació per via humida". Així, però, és difícil controlar l'agregació de la pols, evitar la contaminació de les partícules o bé obtenir-les amb mida inferior a un cert diàmetre l·lindar.

Ha calgut, doncs, desenvolupar noves tècniques de producció que permeten arribar a la mida de partícula nanomètrica, amb una puresa elevada, poca agregació i una microestructura controlable. Per això s'ha recorregut als processos químics en fase de vapor. La major part d'aquests es basen a induir la piròlisi dels gasos que contenen els elements dels quals es pretén formar la pols (per exemple, a partir de gas silà, SiH_4 , i metà, CH_4 , formar pols de SiC). L'avantatge més evident d'aquestes tècniques és que el material de partida està en fase de gas, amb la qual cosa el nivell de puresa del material resultant pot ser molt elevat. La piròlisi tèrmica i la precipitació química en fase de vapor assistida per làser (LCVP) són les tècniques més habituals. Els mètodes basats en plasmes representen una alternativa prometedora als mètodes pirolítics.

Es poden fer servir dos tipus de plasmes per a la síntesi de materials. En els plasmes tèrmics (plasmes de torxa o plasmes de temperatura elevada) la temperatura dels electrons i del gas són comparables, de milers de graus Celsius. A aquesta temperatura els materials de partida estan atomitzats i la síntesi del material s'esdevé per condensació fora del plasma quan es refreda. La termodinàmica i la mecànica de fluids determinen la química i la morfologia de les partícules. En canvi, en els plasmes de pressió baixa i temperatura baixa, o descàrregues luminescents, on la temperatura del gas roman gairebé a temperatura ambient mentre que la dels electrons és molt elevada, la generació de les partícules està determinada per la química de les reaccions en fase de gas.

Com a resultat de les diferències en el procés, les propietats físiques i químiques de la pols obtinguda amb

una i altra tècnica poden ser substancialment diferents.

Plasmes de radiofreqüència

D'entre els plasmes de baixa temperatura, els plasmes generats amb un camp elèctric de radiofreqüència (la freqüència habitual és 13,56 MHz) són els més coneguts, ja que s'utilitzen en la indústria microelectrònica.

En una cambra de buit que conté els gasos desitjats a pressió baixa (~ 30 Pa) s'estableix la descàrrega aplicant un camp elèctric oscil·lant entre dos elèctrodes (vegeu figura 3). El camp elèctric ionitza el gas i accelera els electrons que, a la vegada, ionitzen nous àtoms. D'aquesta manera, en els plasmes es crea un seguit d'ions positius, negatius i radicals neutres que reaccionen entre si i amb els electrons lliures. En certes condicions de descàrrega aquestes reaccions menen a la formació de partícules nanomètriques (figura 4).



Figura 3: Dues imatges d'un plasma de radiofreqüència de SiH_4 on s'ha format pols nanomètrica. L'espai entre els dos elèctrodes horitzontals és il·luminat amb un feix làser que entra per la dreta de la fotografia. Imatge superior) Amb el plasma encès veiem la llum de la descàrrega més la llum del làser que les partícules han dispersat. Imatge inferior) Una vegada el plasma s'ha apagat només resta la llum làser dispersada per la pols

Un gran avantatge d'aquesta tècnica és el fet que controlant els nombrosos paràmetres de la descàrrega (geometria, mescla de gasos, potència dissipada, temps de plasma encès, temperatura del reactor) es pot influir sobre la microestructura de les partícules (grandària, cristallinitat, composició, hidrogenació). Algunes característiques comunes de les partícules obtingudes amb aquest mètode són l'hidrogenació elevada (es parteix de gasos hidrogenats com ara SiH_4 , CH_4 , NH_3 ...) i l'estructura amorfa. Aquests dos aspectes fan necessari utilitzar tractaments tèrmics posteriors per eliminar l'hidrogen i millorar-ne l'estructura (figura 2).

Propietats i aplicacions

Duresa

La millora més immediata de produir una ceràmica a partir de pols nanomètrica és la duresa elevada. Com hem vist en l'apartat dedicat a la tenacitat, la resistència d'un material ceràmic depèn de la mida de les esquerdes que conté. En una ceràmica nanoestructurada ben densificada aquestes esquerdes són també de mida nanomètrica. De l'expressió de la resistència en funció de la tenacitat del material i de la mida d'esquerda màxima és fàcil deduir que disminuint l'esquerda màxima de $100 \mu\text{m}$ a 10 nm obtindríem un material 100 vegades més resistent. Per això aquests materials són idonis per fer eines per treballar altres materials.

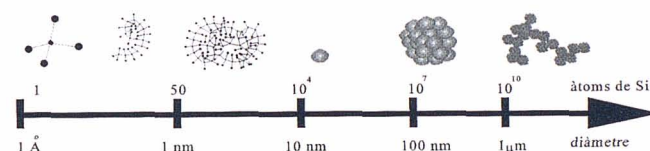


Figura 4: Esquema de les diferents etapes en la formació de partícules nanomètriques en un plasma de silà

Superplasticitat

Contràriament a les ceràmiques convencionals, les ceràmiques nanoestructurades es poden deformar plàsticament sota determinades condicions de temperatura i esforç; fenomen que, pel seu caràcter excepcional, s'anomena *superplasticitat*.

En aquests materials no són els plans cristallins els que llisquen entre si, sinó que són els diferents grans que, a causa del comportament viscos de la frontera de gra, llisquen uns sobre els altres. Aquest comportament s'assoleix a temperatures relativament baixes ($\sim 1.500^\circ\text{C}$ per a pols de SiN), (Andrievski, 1994). La superplasticitat d'aquests materials obre les portes a l'obtenció de peces amb geometries complicades, ja que es poden conformar per deformació (per exemple per estampació, com s'obté una moneda) objectes que no es podrien obtenir mitjançant altres mètodes de conformació. Aques-

tes ceràmiques no es poden mecanitzar en el taller si no s'utilitzen eines de diamant, procés que és lent i molt car.

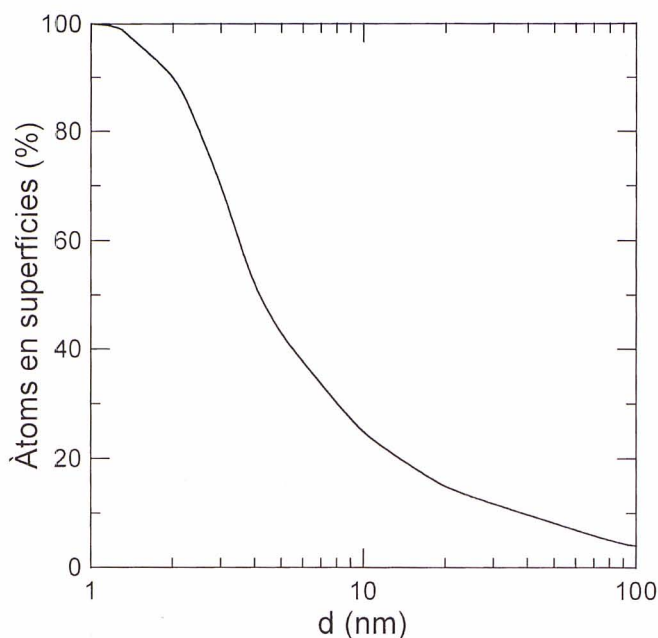


Figura 5: Percentatge d'àtoms en superfície en funció del diàmetre de gra, assumint que l'amplada de la zona superficial és d'1 nm (~ 4 plans atòmics)

Altres propietats

A més d'aquestes dues propietats mecàniques, les nanopartícules sembla que són materials prometedors en aplicacions on és necessària una superfície específica elevada, com per exemple en el camp de la catàlisi o en filtres i membranes. Respecte a les propietats elèctriques

Referències

- ANDRIEVSKI, R. A., *Journal of Materials Science*, **29**, 614-631 (1994).
- ASHBY, M. F. i JONES, D. R. H., *Engineering Materials: An Introduction to their properties and applications*, Pergamon Press (Oxford, 1982).
- GLEITER, H., *Nanostructured Materials*, 1, 1-19 (1992).
- KINGERY, W. D., BOWE, H. K., UHLMAN, D. T., *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons (New York, 1976).
- McCOLM, I. J., *Ceramic Processing*, editat per Terpstra, R. A., Pex, P. P. A. C. i de Vries, A. H.; Chapman & Hall (London, 1995).

i òptiques comentem només que la distribució de nivells energètics d'aquests materials és prou peculiar a causa del fet que hi ha un gran nombre relatiu d'àtoms en superfície respecte als que hi ha en volum (figura 5). L'estructura de bandes resultant de l'ordenació dels àtoms en el cristall es troba fortament modificada pels estats introduïts pels àtoms de superfície, que podem considerar desordenats, si més no respecte a l'ordenació del cristall. D'aquesta manera apareixen nous estats que no eren presents en el material volúmic que afecten tant les propietats elèctriques com les òptiques. Així, materials que en volum són transparents, si són nanoestructurats, poden arribar al color negre gràcies als estats de superfície que s'introdueixen en la banda d'energies prohibides (*gap*) (Gleiter, 1992).

Conclusions

Hem presentat una introducció a les ceràmiques nanoestructurades revisant el perquè del seu interès i les peculiaritats del processament de les ceràmiques obtingudes a partir de pols de grandària nanomètrica.

Si bé les tècniques d'obtenció de les nanopartícules s'han multiplicat i perfeccionat, resta encara un llarg camí per traslladar-les a la indústria. Els problemes que requereixen més investigació són els que afecten el processament de la pols nanomètrica. La contaminació ràpida, la fricció elevada entre partícules, i la tendència a recristal·litzar en ser escalfades a les temperatures de sinterització, fa difícil obtenir ceràmiques nanoestructurades ben densificades.

La superplasticitat o la duresa elevada són propietats prou interessants d'aquests nous materials, que fan pensar que els problemes tècnics en el seu processament no trigaran gaire a ser resolts.