

## ARTICULOS CORTOS

### Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel

G. MONROS, J. CARDA, M. A. TENA, P. ESCRIBANO

Dpto. de Química Inorgánica. Colegio Universitario de Castellón. Universidad de Valencia

J. ALARCON

Dpto. de Química Inorgánica. Facultad de Químicas. Universidad de Valencia

**RESUMEN.**—Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel.

La vía sol-gel ha tenido gran despliegue en los últimos años, concretamente como método de preparación de vidrios. Sin embargo, no se tienen referencias de su utilización, hasta ahora, en la síntesis de pigmentos cerámicos. En el presente trabajo se pretende hacer una llamada de atención a la utilización de esta vía de síntesis innovadora frente al tradicional método cerámico a la vista de los buenos resultados obtenidos en la síntesis de pigmentos azules de circon (sin mineralizador), verdes de cromo (estructura granate), amarillos de circon y composiciones no colorantes de  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ . Se detallan las etapas seguidas en la preparación de las muestras por el método sol-gel en comparación con el método cerámico.

**ABSTRACT.**—Preparation of ceramics pigments by sol-gel processing.

The sol-gel processing in ceramics and glasses has been widely investigated in the last years. However, there are not references on the processing of ceramic pigments via sol-gel. Taking into account the previous good results obtained in own research, the present paper focus the attention in the advantages of the use of pigment sol-gel synthesis by comparing to the traditional ceramic processing. As an example of this, the results obtained in the synthesis of zircon blues (without mineraliser), chromium greens (granate structure), zirconia yellows and  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $Al_2O_3$  compositions without color, are briefly described.

El llamado método sol-gel aplicado a la obtención de óxidos inorgánicos, surge a raíz de los problemas que generaba en los operarios de las centrales nucleares el manejo del fino polvo radiactivo con el que se elaboraban las píldoras del combustible nuclear a base del óxido  $UO_2$  conteniendo de un 2 a un 5% de  $U^{235}$  obtenido por un proceso cerámico convencional. Estos problemas se eliminaron gracias a la posibilidad de obtener, por un método sol-gel, el óxido en forma de esferas que se podían empaquetar mediante un método de compactación por vibración (1). Posteriormente el método se ha utilizado en aquellos casos en los que se precisa de un control de la pureza, densidad y porosidad de los óxidos (caso de los soportes catalíticos), para depositar finas capas de óxido (de 0,1 a 2  $\mu m$ ) sobre un substrato por inmersión de éste en una suspensión coloidal del óxido y su posterior calcinación a temperaturas del orden de 800°C o

para incrementar la resistencia a la corrosión de mallas de alambre de ciertas aleaciones metálicas como el del acero denominado Fecralloy pasivado por una capa de  $Al_2O_3$  obtenida a partir de un sol de alúmina y utilizado como soporplatin catalítico en procesos de oxidación de hidrocarburos (1).

Actualmente el método sol-gel se utiliza ampliamente en el desarrollo de vidrios de alta temperatura, tal es el caso de vidrios de composición  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  que mediante el método gel no cristaliza mullita hasta los 1.200°C lográndose una cristalización total a no menos de 1.400°C mientras que en los vidrios usuales lo hace a partir de 1.000°C, otro ejemplo citado por B. J. J. Zelinski (2) son los vidrios  $Na_2O$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  con altos contenidos en circon.

Para establecer la diferencia entre el método cerámico tradicional y el método sol-gel, consideremos un sistema de fases  $\alpha$  que por reacción en estado sólido alcanzan un sistema de fases  $\beta$ . Por el método tradicional o cerámico, conseguir alcanzar el estado de equilibrio del sistema queda limitado por dos factores fundamentales:

1. La facilidad de nucleación de la nueva fase asociada a la energía libre de reacción  $\Delta G < 0$  del proceso (proporcional a  $r^3$  siendo  $r$  el radio del núcleo), a  $\Delta G > 0$  ligada al proceso de formación de una nueva superficie (proporcional a  $r^2$ ), y a  $\Delta G > 0$  asociada al esfuerzo elástico que supone la deformación de la red para acomodar al núcleo (proporcional a  $r$ ). Hasta un valor de  $r$  crítico predominan estas dos últimas componentes y la nucleación no es efectiva, este valor crítico disminuye al hacerlo el tamaño de partícula aumentando la superficie del borde de grano donde la formación de la nueva fase  $\beta$  elimina la energía interfacial.

2. La velocidad de difusión de los iones para hacer crecer el núcleo formado de la nueva fase  $\beta$  que está claramente asociada al grado de homogeneidad de la mezcla.

En consecuencia, nucleación y crecimiento de la nueva fase quedan limitadas por el grado de homogeneidad de la mezcla a nivel microestructural que en el caso de la molienda cerámica nunca sobrepasa los 2  $\mu m$ .

En el método sol-gel, la preparación de las muestras sigue las siguientes etapas:

- a) Los materiales de partida (coloides sólo o junto a sales solubles), se dispersan en medio ácido para generar una disolución coloidal. En el caso de operar a partir de alcóxidos, los materiales de partida se disuelven en alcoholes añadiéndose la cantidad de agua dosificada para la hidrólisis del sistema y el posible ácido catalizador, la disolución así obtenida se mantiene a reflujo y en agitación continua.

- b) La adición de álcalis a la disolución coloidal gelifica

reversiblemente el sistema. En el caso de los alcóxidos el gel se produce por un proceso de hidrólisis-condensación generando un gel polimérico.

c) Los geles obtenidos son secados lentamente en lámpara de infrarrojos y calcinados a la temperatura adecuada para obtener el material de interés.

Los geles así obtenidos son unos sólidos amorfos altamente homogéneos con escalas de 1 a 10 nm con los cationes en entornos de coordinación máxima comparada con cualquier otra fase amorfa (3). Esta elevada homogeneidad de partida conlleva que la consecución del estado de equilibrio del sistema se logre más rápidamente y a temperaturas más bajas. El hecho de que en muchas ocasiones esto no sea aparentemente así, es debido a que desde el punto de vista termodinámico, los geles obtenidos son sistemas de alta energía libre respecto de la del sistema cristalino en equilibrio y superior a la correspondiente al estado vítreo del sistema con cinética de sinterización favorecida por el pequeño tamaño de partícula en los geles (3). Por tanto, en la transformación gel seco-fases cristalinas en equilibrio estable, se puede obtener, y de hecho se obtienen, vidrios a temperaturas inferiores a la de generación de fase líquida para la composición dada.

En el campo de los pigmentos cerámicos la utilización de métodos sol-gel, tiene como objeto desarrollar geles que no generen fases vítreas o sean poco estables, permitiendo la síntesis del pigmento cerámico a baja temperatura y con grados de reacción cercanos a los de equilibrio que incrementen el rendimiento cromático del pigmento.

Esto se ha logrado en el pigmento conocido como azul vanadio de circón (4), al obtenerse rendimientos de color a partir de geles en el sistema ternario  $ZrO_2-V_2O_5-SiO_2$  comparables a los del pigmento comercial preparado con adición de un sistema mineralizador complejo que incluye NaF y muy superiores a los obtenidos por el método tradicional tal y como puede observarse al comparar los niveles de reflectancia de las curvas espectrales UV-V de cada uno de ellos esmaltados con un esmalte brillante al plomo y con dosis del 3% del pigmento con un blanco de referencia (fig. 1). Asi-

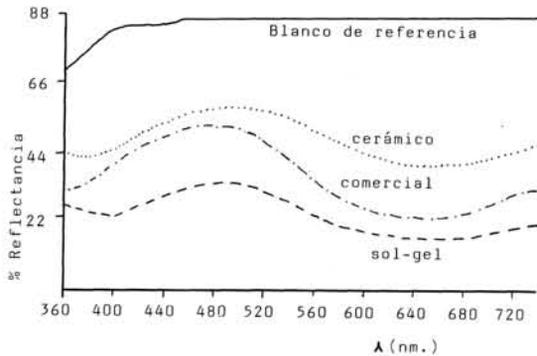


Fig. 1.—Curvas espectrales de placas esmaltadas con el 3% de pigmento en un esmalte transparente brillante al plomo.

mismo, en este pigmento se observa un desarrollo de color a temperaturas inferiores con el empleo de los métodos sol-gel (750°C frente a los 850°C de los métodos cerámicos con o sin mineralizador NaF, con tiempos de retención de ocho

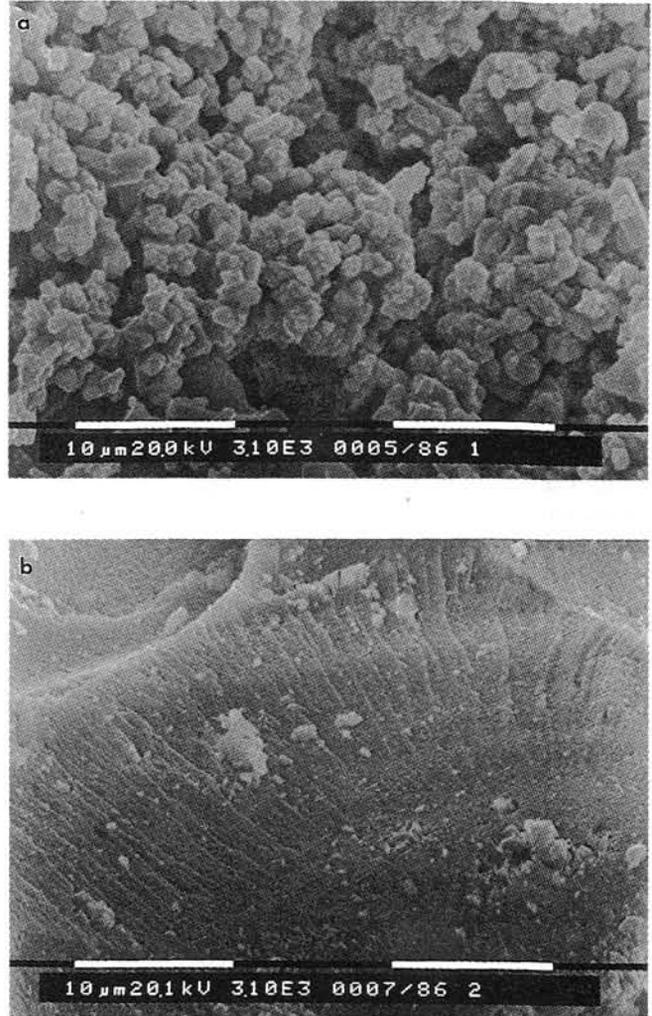


Fig. 2.—Microfotografías de circón obtenido por el método cerámico (800°C/8 h) (A) y del obtenido con un gel con tetraóxido de silicio, oxocloruro de circonio y metavanadato amónico (800°C/8 h) (b). Una división es 10 μm.

horas). De forma análoga en el verde victoria de uvarovita (5), los métodos sol-gel desarrollan la uvarovita y el color a temperaturas inferiores (800°C frente a los 1.000°C de los métodos cerámicos, con tiempos de retención de 12 horas) obteniéndose un color verde más claro y agradable al disminuir el contenido de  $Cr_2O_3$  libre en el sistema sin reaccionar. Otros sistemas en los que parecen obtenerse resultados satisfactorios son el amarillo de circona y en composiciones no colorantes  $V_2O_5-P_2O_5-Al_2O_3$ . Así, por ejemplo, la microscopía electrónica revela desde el punto de vista microestructural resultados diversos según el sistema ensayado, en unos casos se obtienen por el método sol-gel materiales altamente sinterizados (circón, fig. 2); en otros materiales cristalinos de muy bajo tamaño de partícula (fosfato de aluminio dopado con vanadio, fig. 3). En este sentido, actualmente, investigaciones más detalladas sobre la obtención y caracterización de pigmentos por vía sol-gel están en marcha por parte de este grupo de investigación, ampliándose estos estudios a otros sistemas de pigmentos útiles en la industria cerámica.

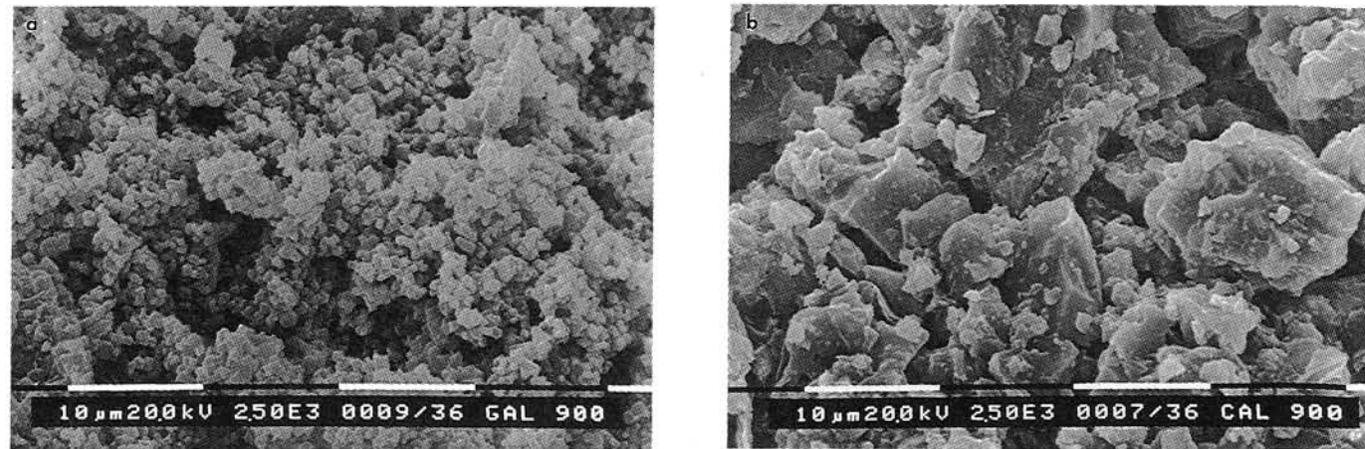
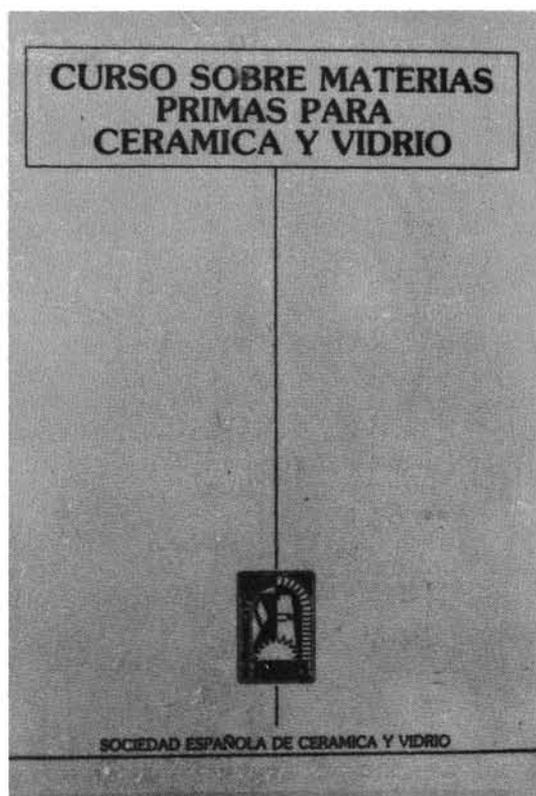


Fig. 3.—Microfotografías de: a) cristales de fosfato de aluminio dopado con vanadio ( $V-AlPO_4$ ) obtenido por calcinación de un gel  $900^\circ C/12$  h (GAL), y b) de los obtenidos por el método tradicional cerámico (CAL), ambas muestras se calcinaron a  $900^\circ C/12$  h. Una división es  $10 \mu m$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. SEGAL, D. L.: Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984), 183-191.
2. ZELINSKI, B. J. J. y UHLMANN, D. R.: Gel technology in ceramics. *J. Phys. Chem. Solids*, 45 (1984), 10, 1069-1090.
3. RUSTUM ROY: Gel homogeneous glass preparation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969), 6, 344.
4. MONRÓS, G., CARDA, J., ESCRIBANO, P., CLIMENT y ALARCÓN, J.: Síntesis del azul y del verde de vanadio y circón mediante métodos no convencionales sin adición de fluoruros. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 27 (1986), 6, 359-368.
5. CARDA, J., MONRÓS, G., ESCRIBANO, P. y ALARCÓN, J.: Synthesis of uvarovite garnet. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989), 1, 160-162.

## Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio



Temas sobre fisicoquímica, tecnología, geología, economía.

Edit. J. M.<sup>a</sup> GONZALEZ PEÑA, M. A. DELGADO MENDEZ y J. J. GARCIA RODRIGUEZ.

Public.: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1987.  
VII + 255 págs.; 40 figs.; 40 tablas.

La publicación recoge la labor realizada en un curso intensivo sobre el tema, celebrado en Madrid en 1986. Todos los trabajos que la componen están realizados por personas que poseen probada experiencia en sus respectivas especialidades lo que hace que, en muchos casos, sirvan al sector desde puestos de alta responsabilidad.

En ella se tratan los problemas relacionados con nuestras materias primas desde ángulos complementarios pero muy diversos, lo que ayuda al enriquecimiento de su contenido.

Es éste el siguiente:

- Propiedades físicas de las arcillas.
- Acción del calor sobre las materias primas y composiciones cerámicas.
- Materias primas cálcicas y magnésicas utilizadas fundamentalmente para pastas de cocción rápida.
- Materias primas de barnices y pigmentos para cerámica.
- Sílice y feldespatos. Su significación en cerámica y vidrio.
- Materias primas de síntesis de productos cerámicos y especiales.
- Investigación minera para cerámicas de construcción.
- Proyecto minero, estudio de viabilidad.
- Explotación, máquinas y métodos.
- Control de producción de caolín.
- Mercado del caolín.
- Las arenas de cuarzo.
- El sector de materiales de construcción ante la adhesión a la Comunidad Económica Europea.
- Ideas básicas sobre la fabricación del vidrio.
- Mercado de materias primas en Cerámica y Vidrio.

- Generalidades sobre materias primas para cerámica y vidrio.
- Estructura cristalina de las arcillas.

### PRECIO:

Socios de la SECV: 4.800 ptas.

No Socios: 6.000 ptas.

Los pedidos pueden dirigirse a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**  
Ctra. Valencia, Km. 24,300  
28500 ARGANDA DEL REY (Madrid)