

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OBTENCION DEL ESPINEL, $MgAl_2O_4$ UTILIZANDO
MICROONDAS COMO FUENTE DE ENERGIA

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:
MARIO ALBERTO GONZALEZ GARZA

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 1996

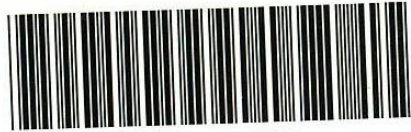
TM
Z5853
.M2
FIME
1996
G6

DIR

19

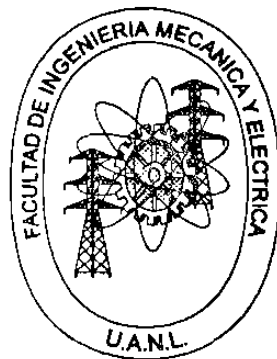
MEMORIO DEL ESPINEL MAGAL O A UTILIZANDO
MATERIALES COMO FERRUCIA FERRUCIA
MATERIALES COMO FERRUCIA FERRUCIA

19



1020115673

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**OBTENCION DEL ESPINEL $MgAl_2O_4$ UTILIZANDO MICROONDAS
COMO FUENTE DE ENERGIA**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

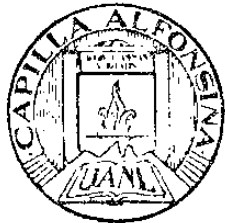
PRESENTA:
MARIO ALBERTO GONZALEZ GARZA

SAN NICOLAS DE LOS GARZA

AGOSTO DE 1996

TM
25853
.M2
FIME
1996
56

0117-23160



FONDO TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "*Obtención del espinel $MgAl_2O_4$ utilizando microondas como fuente de energía*" realizada por el Ing. Mario Alberto González Garza sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



Coasesor

Dr. Carlos A. Guerrero Salazar



Coasesor

Dra. Patricia Rodríguez López



Vo.Bo.

M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto de 1996

*Es difícil asegurar lo que es
imposible, porque lo que fue
sueño ayer es la esperanza
de hoy y la realidad de
mañana.*

Robert H. Goddard.

DEDICATORIA

A DIOS

Por haberme permitido llegar hasta esta etapa de mi vida

A MIS PADRES

Mario Angel y Evangelina, a quienes les debo todo lo que soy y les estoy profundamente agradecido

A MIS HERMANOS

José Luis, Norma Irene y Laura Imelda, por su apoyo y amistad

A todas las personas que me han ofrecido su amistad y compañía a lo largo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente al Doctorado en Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib por sus consejos y su valioso apoyo para la culminación de esta tesis.

Al Dr. Carlos A. Guerrero y a la Dra. Patricia Rodríguez por sus valiosas sugerencias para la realización de este trabajo.

Al Dr. Rafael Colás y al Dr. Ubaldo Ortiz, por su desinteresado apoyo durante mis estudios de maestría.

Al M.C. Lorena Cruz (Grupo Industrial Peñoles) por su valiosa ayuda en la preparación y análisis de muestras.

Al M.C. Lorena Garza (Facultad de Ciencias Químicas, UANL) por su asistencia en el análisis de muestras.

A mis compañeros de generación, Nahum Rodríguez, Jesús Talamantes y Hugo Guajardo, quienes me brindaron su apoyo y amistad en todo momento.

A mis compañeros de trabajo, Idalia Gómez y Javier Morales, por su amistad y sus invaluable consejos para la realización de éste trabajo.

A mi familia y a todas aquellas personas que de una u otra forma me impulsaron y me brindaron su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCION	2
CAPITULO 2. MICROONDAS	
2.1 Introducción	4
2.2 Historia de las microondas	5
2.3 Ingeniería de microondas	6
2.4 Naturaleza del calentamiento por microondas	7
2.4.1 Salto Iónico	9
2.4.2 Efecto Resistivo	9
2.4.3 Rotación Dipolar	10
2.5 Interacción de las microondas con los materiales	11
2.5.1 Potencia absorbida	12
2.6 Aplicaciones industriales de las microondas	13
CAPITULO 3. MATERIALES CERAMICOS	
3.1 Introducción	14
3.2 Clasificación de los cerámicos	15
3.3 Propiedades de los cerámicos	16
3.3.1 Propiedades mecánicas	16
3.3.2 Propiedades térmicas	17
3.3.3 Propiedades eléctricas	19

3.4 Espinel	20
3.5 Sistema MgO - Al ₂ O ₃	22
3.6 Métodos de obtención del espinel MgAl ₂ O ₄	24
3.7 Aplicaciones del espinel MgAl ₂ O ₄	26
CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
4.1 Introducción	28
4.2 Equipo experimental	28
4.3 Materias primas	30
4.4. Pruebas preliminares	31
4.5 Preparación de las muestras	35
4.6 Descripción de la prueba	36
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION	
5.1 Introducción	39
5.2 Observaciones generales	39
5.3 Determinación de fases presentes	42
5.4 Microscopía óptica y electrónica	48
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	56
LISTA DE TABLAS	60
LISTA DE FIGURAS	61
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO.	63

RESUMEN

En este trabajo se estudia la utilización de microondas como fuente de energía para el procesamiento de materiales cerámicos, en particular se estudia el procesamiento del espinel magnesia - alúmina (MgAl_2O_4).

Se realizaron distintas pruebas en las cuales se calentó en un horno de microondas una mezcla (1:1 molar) de MgO y Al_2O_3 durante distintos tiempos con el fin de obtener el espinel. En todas las pruebas realizadas se necesitó un precalentamiento de los reactivos para lograr que éstos absorbiesen la energía de microondas y alcanzaran la temperatura adecuada para que la reacción se llevase a cabo. Como fuente de calentamiento auxiliar se utilizó carbón (grafito) debido a que es un buen absorbedor de la energía de microondas.

Las pruebas fueron realizadas en un horno de microondas convencional cuya potencia máxima de trabajo es de 800 Watts, operando a una frecuencia de 2.45 GHz. Las muestras fueron analizadas utilizando las técnicas de difracción de rayos X y microscopía óptica y de barrido.

Los resultados obtenidos indican que las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos presentan un perfil de sinterización, en donde la parte en contacto con el carbón presenta la máxima sinterización y la parte más alejada del carbón presenta solo indicios de sinterización. Las muestras calentadas durante 20 minutos no presentaron una sinterización significativa y no se tuvo la presencia de la fase espinel.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El espinel magnesia-alúmina ha ganado gran interés en los últimos años, dentro de la industria de los refractarios, debido a sus interesantes propiedades físicas y estructurales como son alto punto de fusión, alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas y alta resistencia al ataque químico.

En Europa y los Estados Unidos, el uso del espinel como material refractario fue muy escaso, no fue hasta fines de los años 70's cuando hubo un crecimiento en el interés por utilizar este producto como material refractario, primero para la industria del cemento y más recientemente para las industrias del vidrio y del acero. En Japón, la industria del cemento comenzó a utilizar ladrillos de magnesia-espinel desde 1976 y desde 1980 comenzó a producir espinel sinterizado de alta pureza [1].

Debido al gran uso que tiene hoy en día este material, es necesario producirlo cada vez en cantidades mayores. La producción del espinel requiere de altas temperaturas y por lo tanto grandes cantidades de energía por lo cual es necesario buscar nuevas técnicas de producción con el fin de eficientizar los tiempos y costos de producción.

Dado que los materiales cerámicos requieren altas temperaturas para su procesamiento y que además poseen una baja conductividad térmica, su procesamiento por los medios convencionales de calentamiento gobernados por la transferencia de calor por conducción y convección, se hace difícil. Tomando en cuenta que la conductividad térmica no es un factor determinante en el calentamiento por microondas, el uso de esta energía para el procesamiento de materiales cerámicos ha crecido notablemente.

Tradicionalmente, el espinel magnesia-alúmina se produce utilizando la energía de los combustibles fósiles o bien mediante el uso de hornos eléctricos. Sin embargo, recientemente ha habido un creciente interés en utilizar microondas como fuente de calentamiento para procesar distintos materiales entre los que se encuentran principalmente los cerámicos.

El calentamiento por microondas ofrece una amplia variedad de ventajas sobre el calentamiento convencional, entre ellas podemos mencionar la rapidez de calentamiento, la reducción de costos y el calentamiento más uniforme, sin embargo el calentamiento por microondas tiene una limitante, no todos los materiales pueden absorber eficientemente la energía de las microondas.

El objetivo de este trabajo es demostrar que el espinel $MgAl_2O_4$ puede ser producido calentando una mezcla estequiométrica de MgO y Al_2O_3 utilizando microondas como fuente de energía para el procesamiento de este material.

CAPITULO 2

MICROONDAS

2.1 INTRODUCCION

Las microondas son ondas electromagnéticas con frecuencias que varían desde 300 MHz hasta 300 GHz y longitudes de onda desde 1 m hasta 1 mm respectivamente.

El uso de la energía de microondas en los procesos industriales ha ganado gran interés en los últimos años debido en parte a la reducción en los costos y tiempos de procesado y además debido al descubrimiento de nuevas aplicaciones en la industria [2,3,4]. En un principio las microondas, como fuente de calentamiento, sólo eran utilizadas en los productos alimenticios, pero con el paso del tiempo ese uso ha crecido hasta el procesamiento de muchos materiales.

Este capítulo está dedicado a dar una visión global de la ingeniería de microondas, incluyendo los principales mecanismos de interacción de éstas con la materia. También se incluye una breve historia del campo de las microondas así como las principales aplicaciones de esta forma de energía en la industria.

2.2 HISTORIA DE LAS MICROONDAS

La posibilidad de utilizar la energía de microondas para generar calor fue descubierta accidentalmente durante unas pruebas realizadas a un magnetrón en el año de 1950. Inicialmente la energía de microondas era vista como un rápido medio para convertir la energía eléctrica en calor, pero hoy en día se sabe que son más las ventajas que se pueden obtener de esta energía [5]. Además del rápido calentamiento, se tiene una distribución de calor relativamente uniforme en el material, lo que permite uniformizar las propiedades de éstos.

El primer horno de microondas comercial fue utilizado en un restaurante en el año de 1951, sin embargo, el tamaño de ese modelo era muy grande y no fue posible utilizarlo en los hogares, no fue hasta 1960 cuando salió al mercado el primer horno de microondas casero. Durante los años 70's, comenzó un gran crecimiento en el uso de la energía de microondas en procesos industriales, primero en las industrias de papel y hule, además de la ya desarrollada industria alimenticia, y luego en la industria de los cerámicos en procesos de sinterizado y secado [6].

Desde los años 80's y hasta la fecha, los científicos e investigadores no sólo han buscado nuevas aplicaciones para esta energía, sino que también se han concentrado en desarrollar nuevos dispositivos que permitan un mejor y más eficiente uso de las microondas.

2.3 INGENIERIA DE MICROONDAS

El espectro electromagnético cubre un rango de frecuencias que va desde 0, para el caso de corriente directa, hasta frecuencias superiores a 10^{22} para el caso de los rayos X y γ , como se puede observar en la figura 1. El término "microondas" se refiere a una porción de este espectro con frecuencias entre 300 MHz (3×10^8 Hz) hasta 300 GHz (3×10^{11} Hz) y con longitudes de onda que van desde 1 m hasta 1 mm respectivamente.

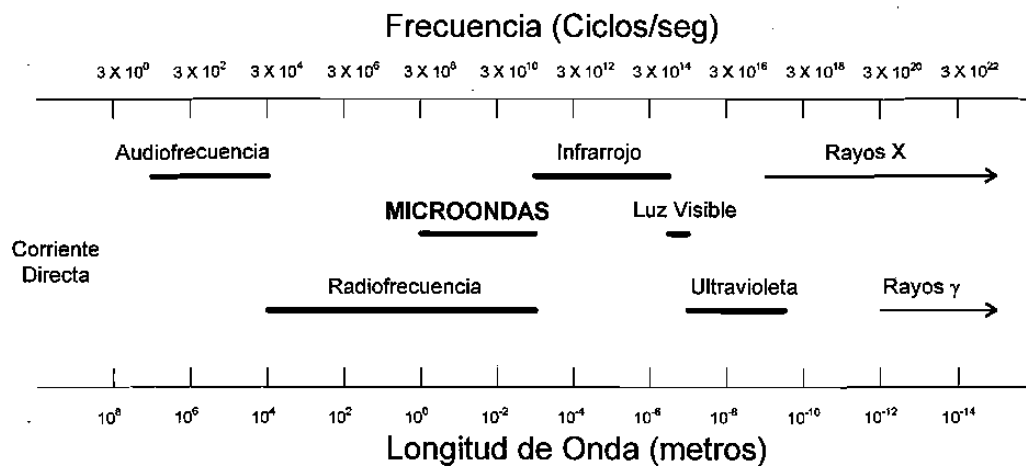


Figura 1. Espectro electromagnético. (Escala logarítmica)

Una característica de las ondas electromagnéticas, además de la longitud de onda y la magnitud, es su habilidad para propagarse. Las ondas electromagnéticas están formadas por dos campos, uno eléctrico y otro magnético, que se encuentran a 90° uno del otro como se aprecia en la figura 2.

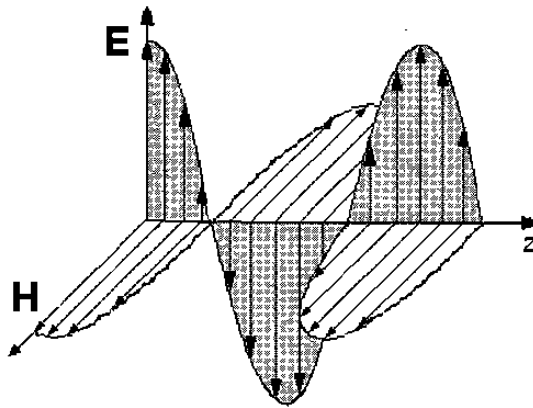


Figura 2. Una “fotografía instantánea” de una onda plana en la que se muestran los vectores E y H. La onda se mueve en la dirección z con una velocidad c .

Debido a las altas frecuencias (cortas longitudes de onda), la teoría estándar de circuitos no puede ser utilizada directamente para resolver problemas de microondas. En esencia, la teoría estándar de circuitos es una aproximación o un caso especial de la teoría de electromagnetismo descrita por las ecuaciones de Maxwell [7].

Para entender la ingeniería de microondas se debe comenzar por las ecuaciones de Maxwell y sus soluciones. Las ecuaciones de Maxwell fueron publicadas en 1873 en su “Tratado de Electricidad y Magnetismo” y constituyen las bases del electromagnetismo.

2.4 NATURALEZA DEL CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

La más importante diferencia entre el calentamiento por microondas y el calentamiento convencional, es que no todos los materiales pueden ser calentados mediante microondas. Existen materiales generalmente poco conductores, que pueden considerarse transparentes a las microondas

(Figura 3a). Otros materiales muy conductores, como los metales, son opacos a las microondas (Figura 3b), es decir, reflejan las microondas y no absorben su energía. Existe un buen número de materiales con características intermedias a las anteriores, los cuales absorben la energía de las microondas en mayor o menor grado (Figura 3c).

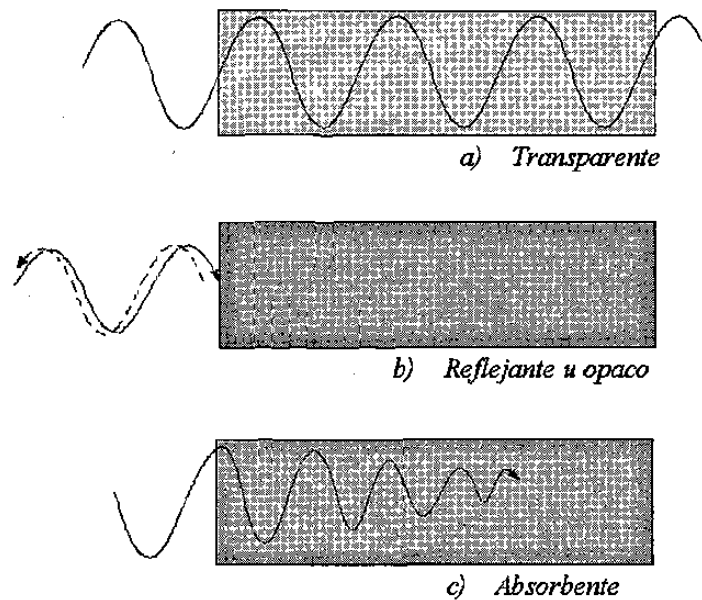


Figura 3. Interacción de las microondas con el material [8].

Existen diversos mecanismos físicos [8,9] mediante los cuales, la energía puede transferirse desde las microondas hacia los materiales absorbentes de ellas. Estos mecanismos son: relajación de salto iónico, efecto resistivo y rotación dipolar. Dependiendo del material, la respuesta a la radiación puede ser exclusivamente un mecanismo o la combinación de varios de ellos.

2.4.1 Salto iónico

Recientemente se ha sugerido que este mecanismo de transferencia de energía es el que más probablemente se presente durante el calentamiento de muchos materiales cerámicos. De acuerdo con esta teoría, éste ocurre cuando existen disponibles en la sustancia dos o más posiciones equivalentes para un ión de impureza, adyacentes a una vacancia. El dipolo ión-vacancia puede entonces cambiar de posición en el campo, como se indica en la figura 4 [10].

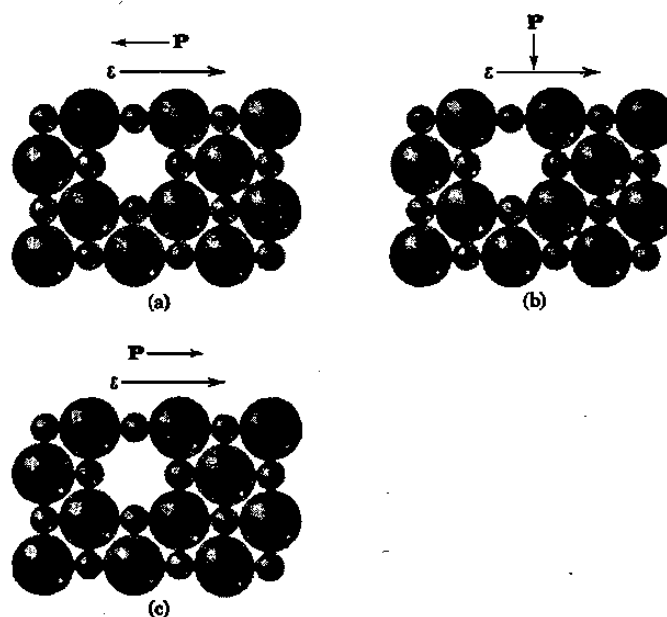


Figura 4. Esquema de la polarización por salto de iones. Una impureza catión de mayor carga y una vacancia anión forman un dipolo neto y se reorientan cuando se aplica un campo.

2.4.2 Efecto resistivo

Este mecanismo de calentamiento (también conocido como calentamiento I^2R) se manifiesta en conductores o semiconductores con relativamente alta resistividad eléctrica. Existen dos subcategorías de

materiales con alta resistividad que pueden experimentar el calentamiento I^2R cuando se exponen a la energía de microondas.

1) Aquellos materiales que tienen electrones libres o pares electrón-hueco. El carbón, carburo de silicio y silicio grado semiconductor son ejemplos de este tipo de materiales.

2) Aquellos materiales con contenidos iónicos tales que los iones tienen suficiente libertad de movimiento como para generar corrientes conductoras. Los átomos cargados o radicales en soluciones electrolíticas o en matrices sólidas son los ejemplos típicos para este caso.

Este mecanismo es particularmente prevalente en el rango de las radio frecuencias, pero también se presenta a frecuencias de microondas en cerámicos semiconductores y a altas temperaturas en cerámicos aislantes [9].

2.4.3 Rotación dipolar

El calentamiento por microondas involucra un mecanismo que es específico en el rango de frecuencias utilizado, este mecanismo se conoce como rotación dipolar, éste siempre va acompañado de fricción intermolecular e histéresis entre el campo aplicado y la respuesta eléctrica inducida. Las moléculas del material deben poseer un alto momento dipolar, el cual limita la eficiencia del calentamiento.

Los dipolos existen en algunos materiales y estos tienden a reorientarse bajo la influencia de un campo eléctrico (Figura 5). La amplitud del campo de las microondas se incrementa desde cero en una dirección, alcanza un máximo, decrece hasta cero y luego se incrementa y alcanza su máximo en la

dirección contraria. Las moléculas expuestas al campo responden girando sus respectivas puntas polares en la dirección de incremento de la amplitud. Como resultado se tiene una fricción molecular, la cual genera el calentamiento instantáneo y uniforme a través de todo el material expuesto.

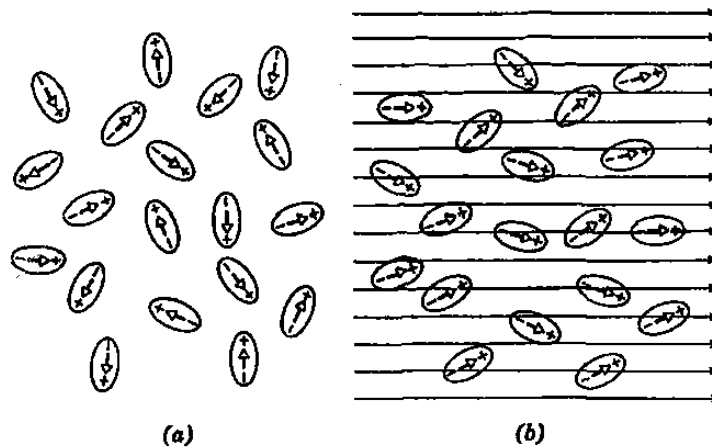


Figura 5. (a) Moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes, orientados al azar en ausencia de un campo eléctrico externo. (b) Al aplicar un campo eléctrico se produce un alineamiento parcial de los dipolos [11].

2.5 INTERACCION DE LAS MICROONDAS CON LOS MATERIALES

El tipo de interacción de un material que se somete a un campo de microondas está controlado en gran medida por las propiedades dieléctricas del material. La propiedad más importante es la permitividad, la cual está definida por la siguiente ecuación [8,12]:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' (1 - j \tan \delta) \quad (1)$$

donde:

ϵ' : constante dieléctrica ($\epsilon' = \epsilon_r' \epsilon_0$)

ϵ_r' : permitividad relativa

ϵ_0 : permitividad del aire

ϵ'' : factor de pérdida

$\tan \delta$: factor de disipación ($\tan \delta \approx \epsilon''/\epsilon'$)

2.5.1 Potencia absorbida

El calentamiento por microondas es resultado de la disipación de una parte de la energía del campo electromagnético. La potencia disipada por unidad de volumen para un material absorbedor de microondas en un campo eléctrico está dada por la siguiente ecuación [13]:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta E_{loc}^2 \quad (2)$$

donde f es la frecuencia y E_{loc} es el campo eléctrico local.

El campo local en un material es diferente del campo incidente (Figura 6). Si la radiación se propaga en la dirección x , tenemos:

$$P(x) = P_t e^{-2\alpha x} \quad (3)$$

donde P_t es la potencia transmitida en la superficie del material en la dirección "x" y α es la constante de atenuación.

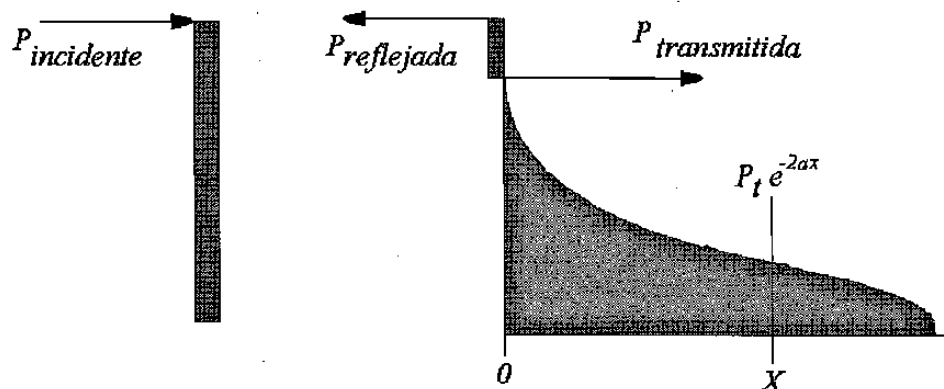


Figura 6. Perfil de la energía depositada en un medio dieléctrico

2.6 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS MICROONDAS

Las aplicaciones de las microondas se clasifican en 2 grupos, dependiendo de si las ondas son utilizadas para transmitir información o energía. La primera categoría incluye los sistemas de comunicación vía satélite, el radar, radioastronomía y en general todos los sistemas con una frecuencia modulada y en los cuales existe un sistema receptor cuya función es la de extraer la información de la señal de microondas. En la segunda categoría, no existe una señal modulada y las ondas electromagnéticas interactúan directamente con los materiales a procesar. Para efectos de este trabajo, las aplicaciones de la primera categoría no serán considerados.

Actualmente las microondas se utilizan industrialmente en los procesos de secado de una amplia variedad de materiales que incluyen cerámicos tradicionales, refractarios, madera, papel y muchos otros productos de importancia industrial. Las microondas también se utilizan en el polimerizado y vulcanizado de polímeros, procesamiento de compósitos, sinterizado y procesamiento de cerámicos, pasteurizado, esterilización y en el procesamiento de productos alimenticios.

Recientemente ha crecido el interés en aplicar la energía de las microondas para el procesamiento de materiales no-metálicos. Utilizando adecuadamente esta energía se puede lograr un mejoramiento en las propiedades de estos productos o incluso es posible producir nuevos materiales, se pueden reducir los tiempos de procesamiento y el consumo de energía y por lo tanto, lograr una reducción en los costos de manufactura [14,15].

CAPITULO 3

MATERIALES CERAMICOS

3.1 INTRODUCCION

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos hasta mezclas de muchas fases complejas.

Las propiedades de los materiales cerámicos varían mucho debido a diferencias en los enlaces. En general, los materiales cerámicos son duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad. Los materiales cerámicos se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores, normalmente poseen temperaturas de fusión relativamente altas y una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios más agresivos. Debido a estas propiedades, los materiales cerámicos son indispensables para muchas aplicaciones en ingeniería.

Este capítulo tiene la finalidad de dar una idea general sobre los materiales cerámicos. Se tratarán temas como clasificación, propiedades y usos de los materiales cerámicos; los espineles serán tratados con mayor detalle.

3.2 CLASIFICACION DE LOS CERAMICOS

En general, los materiales cerámicos utilizados para aplicaciones en ingeniería pueden clasificarse en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos avanzados [16]. Normalmente los cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice y feldespato. Los ladrillos utilizados en la industria de la construcción y las porcelanas de uso en la industria eléctrica son ejemplos de los cerámicos tradicionales.

Los cerámicos avanzados han sido objeto de un interés particular debido a sus propiedades únicas y sobresalientes. Estos materiales se han desarrollado con el fin de satisfacer necesidades particulares tales como mayor resistencia a altas temperaturas, propiedades mecánicas superiores, propiedades eléctricas especiales y alta resistencia al ataque químico. Algunos de estos cerámicos se han desarrollado con alta uniformidad en su estructura y propiedades sobresalientes para su uso en la industria de los refractarios. Los compuestos más comunes son; alúmina (Al_2O_3), circonia (ZrO_2), magnesia (MgO), espinel (MgAl_2O_4) y forsterita (Mg_2SiO_4).

Los materiales refractarios cubren un amplio rango de composiciones y estructuras y son difíciles de caracterizar, debido a que su estructura se ve afectada frecuentemente por las condiciones de servicio y cambios durante la vida útil del refractario. En la tabla 1 se muestran las principales fases encontradas en los materiales refractarios [17].

La resistencia a bajas y altas temperaturas, la densidad volumétrica y la porosidad son propiedades importantes de los refractarios. Los refractarios densos, con baja porosidad, tienen una mayor resistencia a la corrosión, a la erosión y a la penetración por líquidos y gases.

Tabla 1. Fases comúnmente encontradas en los refractarios

Fase	Fórmula química	Temp. de Fusión (°C)
Carbón	C	4000*
Silica	SiO ₂	1723
Alúmina	Al ₂ O ₃	2050
Magnesia	MgO	2800
Oxido de calcio	CaO	2572
Dolomita	MgO.CaO	
Forsterita	2MgO.SiO ₂	1890
Espinel	MgO.Al ₂ O ₃	2135
Mullita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1810
Cromita	Cr ₂ O ₃	2275
Circonia	ZrO ₂	2690
Carburo de silicio	SiC	2500*
Nitruro de silicio	Si ₃ N ₄	1878*

* Indica descomposición, no fusión

3.3 PROPIEDADES DE LOS CERAMICOS

3.3.1 Propiedades Mecánicas

Podemos decir en forma general que los cerámicos son relativamente frágiles. Los materiales cerámicos presentan grandes diferencias entre las resistencias a la tensión y a la compresión, siendo las resistencias a la compresión normalmente de 5 a 10 veces más altas que las tensoras. La resistencia a la tensión en los materiales cerámicos varía enormemente dependiendo del material, sin embargo, pocos cerámicos tienen resistencias a la tensión por encima de 25,000 psi (172 MPa).

Muchos materiales cerámicos son duros y tienen baja resistencia al impacto debido a sus uniones iónico-covalentes, a la cual se atribuye también la falta de plasticidad en las cerámicas cristalinas. El fallo mecánico de los materiales cerámicos se da principalmente por defectos estructurales. Las causas principales de la fractura en cerámicos policristalinos han de buscarse en las grietas superficiales producidas durante los procesos de acabado superficial, porosidad, inclusiones y granos grandes producidos durante el procesamiento.

Los poros de los materiales cerámicos frágiles son regiones donde se concentran los esfuerzos, y cuando la tensión en un poro alcanza un valor crítico se forma una grieta y se propaga al no haber en estos materiales procesos que absorban mucha energía (deformación plástica). Así, una vez que las grietas comienzan a propagarse, continúan creciendo hasta que ocurre la fractura. Los poros también actúan en perjuicio de la resistencia de los materiales cerámicos porque disminuyen el área de la sección transversal sobre la que se aplica la carga y por tanto rebajan la tensión que un material puede soportar.

La gran dureza de algunos materiales cerámicos les hace ser susceptibles para ser utilizados como abrasivos de corte. La alúmina fundida y el carburo de silicio son dos de los abrasivos cerámicos más comúnmente utilizados en la industria.

3.3.2 Propiedades térmicas

En general la mayoría de los materiales cerámicos tienen bajas conductividades térmicas por lo que se les considera como buenos aislantes térmicos. Debido a su alta resistencia al calentamiento, son utilizados como refractarios. Los refractarios se utilizan en las industrias metalúrgicas, químicas, cerámicas y del vidrio.

La mayoría de los materiales cerámicos están compuestos de mezclas de una o más fases sólidas. La conductividad resultante del cuerpo depende de la cantidad y arreglo de cada fase presente, al igual que de sus conductividades individuales.

Los valores de las conductividades térmicas y los coeficientes de expansión térmica de varios cerámicos se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente [18].

Tabla 2. Conductividad térmica para varios materiales cerámicos

Material	Conductividad Térmica [J/(s . m . °K)]	
	100 °C	1000 °C
Mullita (3Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂)	5.9	3.8
Porcelana	1.7	1.9
Refractarios de Arcilla	1.1	1.5
Al ₂ O ₃	30	6.3
Espinel (MgO . Al ₂ O ₃)	15	5.9
BeO	219	20
MgO	38	7.1
ThO ₂	10	2.9
UO ₂	10	3.3
ZrO ₂ (estabilizado)	2	2.3
Grafito (C)	180	63
TiC	25	5.9

Tabla 3. Principales coeficientes de expansión térmica para varios materiales cerámicos.

Material	Coeficiente de expansión térmica lineal, 0-1000°C [mm/(mm . °C) X 10⁶]
Mullita (3Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂)	5.3
Porcelana	6.0
Refractarios de Arcilla	5.5
Al ₂ O ₃	8.8
Espinel (MgO . Al ₂ O ₃)	7.6
BeO	9.0
MgO	13.5
ThO ₂	9.2
UO ₂	10.0
ZrO ₂ (estabilizado)	10.0
SiC	4.7
TiC	7.4

3.3.3 Propiedades Eléctricas

Los materiales cerámicos se utilizan en una gran variedad de aplicaciones eléctricas y electrónicas. Muchos tipos de cerámicos son utilizados como aislantes eléctricos de alto y bajo voltaje. También encuentran su aplicación en varios tipos de capacitores, especialmente cuando se requiere la miniaturización. Existen otros cerámicos llamados piezoeléctricos que pueden convertir señales débiles de presión en señales eléctricas y viceversa.

Algunos compuestos cerámicos tienen propiedades semiconductoras que son importantes para algunos aparatos eléctricos. Uno de estos dispositivos es el termistor, en el cual la resistencia eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura. Los materiales utilizados para esto son los óxidos sinterizados de manganeso, níquel, hierro, cobalto y cobre.

Los materiales cerámicos tienen propiedades eléctricas y mecánicas que los hacen especialmente idóneos para muchas aplicaciones en la industria de la electrónica. La unión iónica y covalente en materiales cerámicos restringe la movilidad iónica y electrónica y esto determina que estos materiales sean buenos aislantes eléctricos.

3.4 ESPINEL

La familia de los espíneles comprende una amplia variedad de compuestos cuya estructura característica es una estructura cúbica compacta con intersticios tetraédricos y octaédricos llamada "espinel". Este nombre viene del italiano *spinella*, diminutivo de *spina* [espina], debido a la forma de los cristales puntiagudos similar a espinas.

Los espíneles estequiométricos tienen la fórmula general $A B_2 O_4$ donde A es un ión metálico con valencia +2 y B es un ión metálico con valencia +3. En la estructura tipo espinel, los iones oxígeno forman una red cúbica centrada en las caras (FCC) y los iones A y B ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas intersticiales, dependiendo del tipo de espinel en particular [19,20].

Los iones A^{2+} y B^{3+} pueden ser reemplazados por otros iones bi y tri-valentes por lo cual es posible formar una gran variedad de espíneles. Uno de los compuestos más conocidos de esta familia es el espinel magnesia-alúmina ($MgAl_2O_4$).

La celda unitaria del espinel está formada por 8 moléculas de $MgAl_2O_4$, es decir 8 iones de Magnesio, 16 iones de Aluminio y 32 iones de oxígeno para dar un total de 56 iones. En la figura 7 se muestra la estructura cristalina de un espinel.

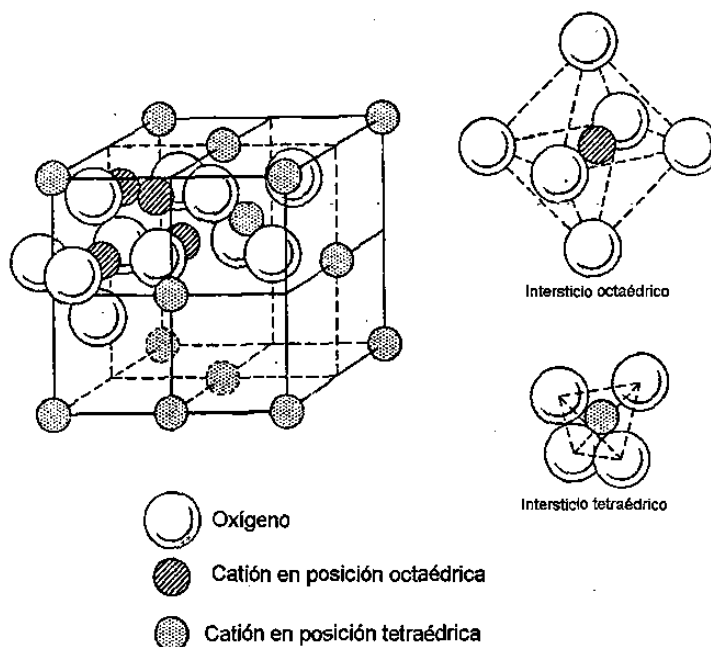


Figura 7. Estructura cristalina del espinel [19].

Existen varios tipos de espineles en la naturaleza, algunos han sido preparados en el laboratorio mediante reacciones de estado sólido a temperaturas por encima de los 800 °C. Otros han sido preparados a temperaturas inferiores a 800 °C utilizando distintas técnicas químicas y/o electroquímicas, por ejemplo, la reacción entre estos óxidos puede ser acelerada considerablemente mezclando polvos más finos de los materiales y agregando pequeñas cantidades de ácido bórico [21,22].

En la estructura tipo espinel, la distribución de los cationes en los sitios A y B pueden variar. Cuando los cationes están arreglados como en la fórmula general ($A B_2 O_4$), la estructura es conocida como "normal". Esta estructura se observa en compuestos tales como $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$. Cuando el 50% de los cationes B son intercambiados con los cationes A, el arreglo se transforma en $B[AB]O_4$, este

tipo de estructura se conoce como "Inversa". Esta estructura se observa en compuestos como FeMgFeO_4 , FeTiFeO_4 , Fe_3O_4 , ZnSnZnO_4 , FeNiFeO_4 y muchas otras ferritas de importancia por sus propiedades magnéticas.

La mayoría de los espineles tienen aproximadamente el mismo parámetro de red: 0.8 - 0.85 nm. En la Tabla 4 se muestra una lista de los compuestos más comunes de la familia de espineles así como su parámetro de red.

Tabla 4. Lista de los nombres más comunes en la familia de los espineles

Nombre	Composición	Parámetro de red (Å)
Espinel	MgAl_2O_4	8.08
Magnesioferrita	MgFe_2O_4	8.39
Franklinita	ZnFe_2O_4	8.44
Magnetita	FeFe_2O_4	8.40
Cromita	FeCr_2O_4	8.38
Hercinita	FeAl_2O_4	8.12
Gahnita	ZnAl_2O_4	8.09
Galaxita	MnAl_2O_4	8.26

3.5 SISTEMA $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Este sistema es de considerable interés en la industria de los refractarios, primero porque el espinel MgAl_2O_4 es un refractario por si mismo, y segundo porque como se puede ver en el diagrama mostrado en la figura 8, ninguna fase líquida está presente a temperaturas inferiores a 1900 °C para cualquier proporción $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El desempeño de un material refractario sujeto a cargas a altas temperaturas depende principalmente de que no se forme fase líquida a la temperatura de operación.

En el diagrama binario MgO - Al₂O₃ que se muestra en la figura 8 se observa que existe una fase intermedia, o más bien un compuesto llamado espinel, el cual tiene la fórmula química MgAl₂O₄ (MgO-Al₂O₃). También se observa que el espinel es formado en un amplio rango de composiciones, en lugar de una composición fija, esto es, el espinel es no-estequiométrico para composiciones que sean diferentes de 50% mol Al₂O₃ - 50% mol MgO.

El espinel MgAl₂O₄ tiene un punto de fusión de 2135 °C y forma dos puntos eutécticos: del lado de la magnesia, la composición del eutéctico es de 45% en peso de MgO y 55% Al₂O₃ y presenta un punto de fusión de 2030 °C. El otro eutéctico se presenta a una composición de 97% de alúmina y 3% de magnesia y tiene un punto de fusión de 1925 °C.

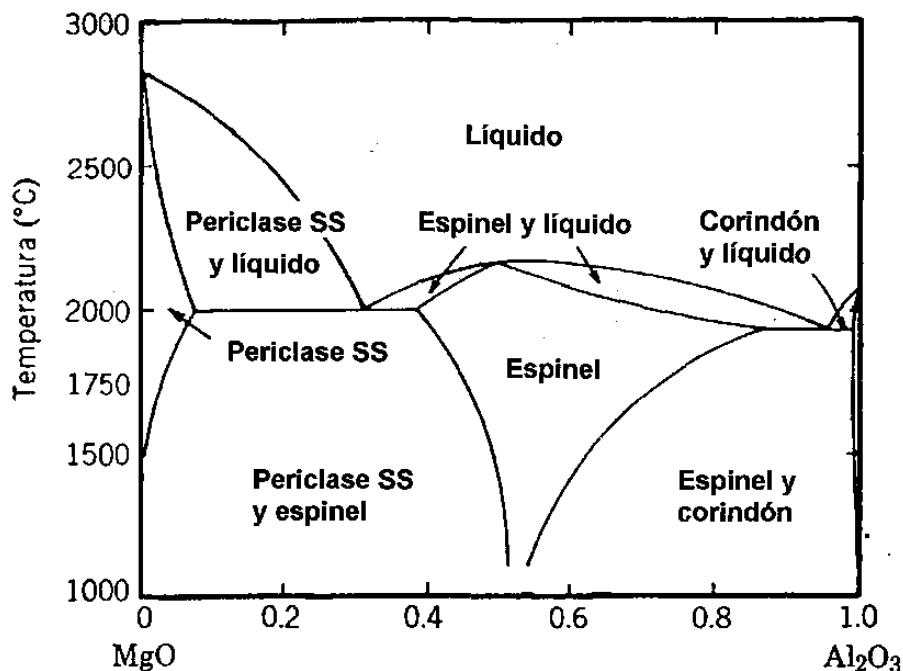


Figura 8. Diagrama de equilibrio para el sistema MgO - Al₂O₃

3.6 METODOS DE OBTENCION DEL ESPINEL $MgAl_2O_4$

Excepto por algunos depósitos naturales donde el espinel se encuentra en la naturaleza como un mineral raro, no hay fuentes naturales suficientes para satisfacer las demandas industriales, por lo que el espinel debe producirse sintéticamente.

El método más directo para producir el espinel consiste en fundir una mezcla teórica de magnesia de alta pureza y alúmina en un horno de arco eléctrico. Así se produce una masa densa de material refractario que después se deja solidificar y por último el producto resultante se muele y se sinteriza para obtener un lingote de estructura homogénea con pocos poros.

Otra forma de producción de espinel es sinterizando un ladrillo de espinel. Este método se ha desarrollado por ser mas económico que la producción de espinel electrofundido, reemplazando a éste en muchas aplicaciones [1].

El proceso está esquematizado en la figura 9. Primero, alúmina, magnesia, agua y una ligadura, seleccionada en consideración del grado de sinterizado, se pulverizan y se mezclan en un molino de tubos, después se le da la forma deseada y se seca. Por último, el producto resultante se sinteriza fuertemente en un horno rotatorio y se deja enfriar. Se ha encontrado que los materiales con tamaño de grano fino son deseables para la producción de espinel sinterizado de alta densidad. Además los huecos intergranulares deben eliminarse durante la formación del espinel.

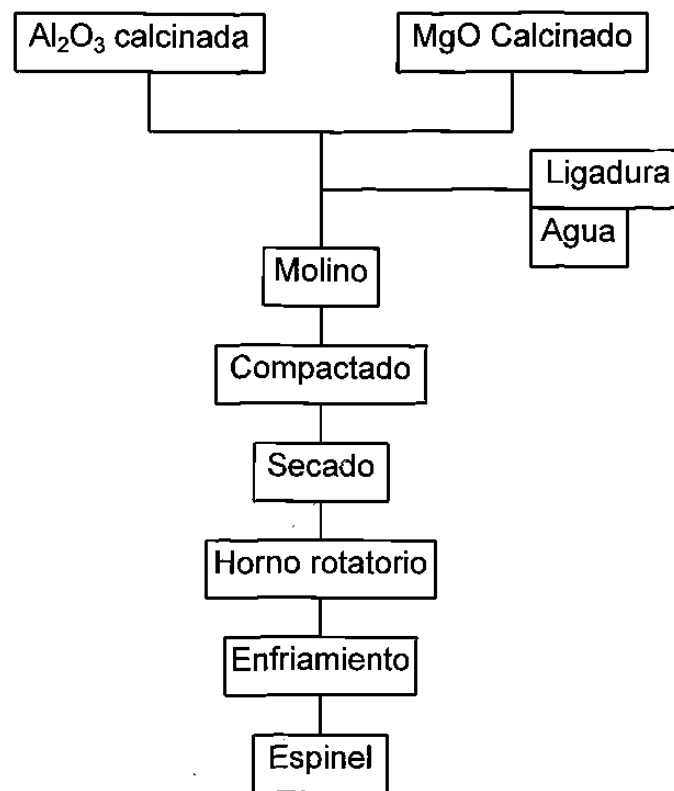


Figura 9. Diagrama esquemático de la producción de espinel sinterizado.

El espinel también puede producirse al quemar una mezcla de alúmina y magnesia a altas temperaturas ($>1650\text{ }^\circ\text{C}$) o calcinando la misma mezcla a temperaturas relativamente bajas ($<1600^\circ\text{C}$). Después de la calcinación el espinel se muele, compacta y quema para obtener el espinel denso. Cuando se utilizan materias primas relativamente baratas, tales como magnesita quemada, magnesita de agua de mar, alúmina calcinada o alúmina trihidratada, la temperatura de calcinación necesaria para obtener el espinel es de alrededor de $1450\text{ }^\circ - 1600^\circ\text{C}$. Mineralizantes tales como B_2O_3 , Y_2O_3 , NaCl y MgCl_2 disminuyen estas temperaturas, sin embargo, en la mayoría de los casos, el espinel producido no cuenta con las propiedades de un espinel auténtico (puro).

3.7 APLICACIONES DEL ESPINEL ($MgAl_2O_4$)

Esta materia prima se ha utilizado principalmente en la manufactura de materiales refractarios para la industria del cemento y del vidrio, aunque últimamente se ha venido probando en las zonas de impacto de ollas de vaciado con buenos resultados. Esto se debe a su alta resistencia a la corrosión y al choque térmico [23,24].

En los años 80's hubo un remarcado interés en los espineles de magnesia-alúmina principalmente para el uso en las zonas de transición en los hornos rotatorios de cemento. Este es por mucho, el uso más importante del espinel, sin embargo ha habido un crecimiento en la utilización de este cerámico en la industria del acero.

Los refractarios magnesia-espinel representan un mejoramiento significativo a la resistencia al agrietamiento debido a su habilidad de disminuir la propagación de grietas. De esta forma, la presencia del espinel en los ladrillos refractarios permite a estos resistir grandes esfuerzos debido a que las grietas son detenidas una vez que la fractura ha comenzado y que alcanza una región de espinel. Las principales ventajas de los ladrillos magnesia-espinel en los hornos rotatorios de cemento pueden ser resumidas como sigue: alta resistencia a los esfuerzos termomecánicos, baja expansión térmica, resistencia química a depósitos de sulfuros y álcali, alta resistencia a los cambios de atmósfera en el horno, bajos contenidos de óxidos secundarios y eliminación de la cromita.

Algunas aplicaciones donde el espinel está siendo evaluado incluyen: hornos para cerámicos especiales, refractarios especiales en la industria del

vaciado de acero, en la industria petroquímica donde la resistencia al ataque químico es importante, en la industria del vidrio para reemplazar a los refractarios de cromita, en la industria de metales no-ferrosos para reemplazar a los productos de cromo.

En la industria del cemento se utiliza principalmente para eliminar el riesgo ambiental que ocasiona el uso de ladrillos magnesia-cromo con la formación de cromo hexavalente.

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCION

El espinel magnesia-alúmina tiene gran importancia en la industria de los refractarios, sin embargo es difícil de producirlo. Generalmente este material se procesa mediante el uso de un horno de arco eléctrico (electrofusión) o mediante el uso de combustibles fósiles en hornos convencionales. En este trabajo la energía necesaria para que la reacción entre MgO y Al_2O_3 forme el espinel fue suministrada mediante el uso de la energía de microondas.

Para cumplir con el objetivo de este trabajo fue necesario realizar una serie de experimentos utilizando un horno de microondas convencional. Los experimentos consisten en colocar las muestras dentro del horno de microondas durante diferentes tiempos y posteriormente analizarlas y corroborar que las microondas se pueden utilizar como fuente alterna de energía para la producción del espinel.

4.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

Para la realización de las pruebas se utilizó un horno de microondas marca GOLDSTAR, con una potencia máxima de trabajo de 800 Watts y una

frecuencia de 2.45 GHz. Las dimensiones de la cámara del horno se muestran en la Figura 10.

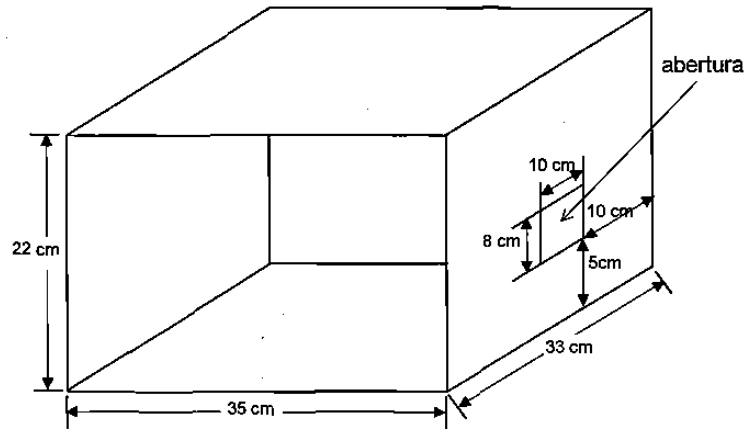


Figura 10. Esquema de la cámara del horno de microondas

El circuito eléctrico del horno fue modificado con el fin de poder medir temperaturas en las piezas, esto con la ayuda de un termopar y un dispositivo de termocontrol. En la figura 11 se muestra el diagrama eléctrico del horno de microondas utilizado.

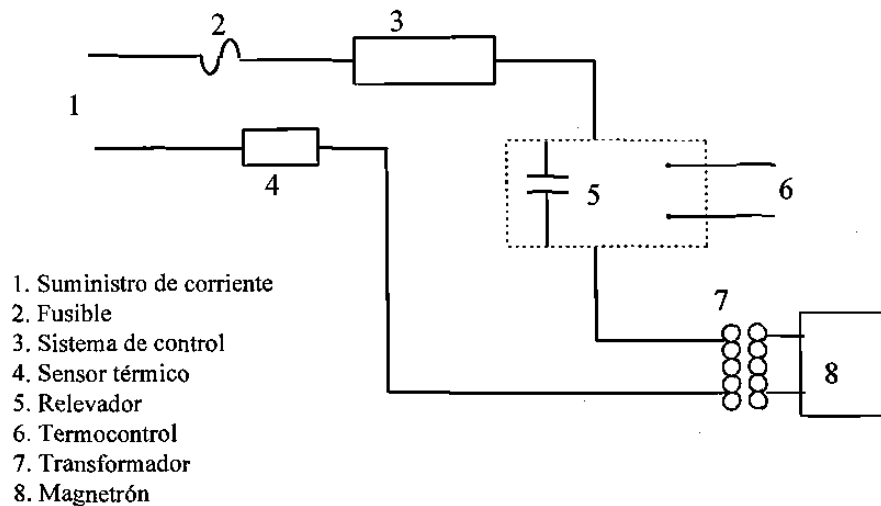


Figura 11. Diagrama esquemático de la conexión eléctrica del horno de microondas.

Debido a que la temperatura de procesamiento del espinel es del orden de los 2000 °C, no fue posible medirla con este sistema, sin embargo, nos permitió corroborar que los reactivos utilizados necesitan ser precalentados para que puedan absorber las microondas y así incrementar significativamente su temperatura.

4.3 MATERIAS PRIMAS

Las materias primas utilizadas en este trabajo para la producción del espinel $MgAl_2O_4$ fueron magnesia (MgO) y alúmina (Al_2O_3). Las características promedio de estos materiales se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Características promedio de los reactivos utilizados

Característica	MgO	Al_2O_3
Tamaño de partículas (μm)	≤ 1	50
Densidad (gr/cm^3)	3.46	3.58
Estructura Cristalina	CC	HC
Peso Molecular ($gr/grmol$)	40.31	101.96

En las tablas 6 y 7 se muestran los análisis químicos de los reactivos utilizados (datos proporcionados por el proveedor).

Tabla 6. Análisis químico del MgO utilizado

Componente	% Peso
CaO	0.700
SiO_2	0.130
Al_2O_3	0.100
Fe_2O_3	0.060
B_2O_3	0.001
Pérdidas por ignición	0.009

Tabla 7. Análisis químico del Al_2O_3 utilizado

Componente	% Peso
Alcalis y tierras	0.26
Cloruros (Cl)	0.002
Metales pesados (Pb)	0.0004
Hierro (Fe)	0.001
Pérdidas por ignición	0.2
Silicato (SiO_3)	0.02
Sulfatos (SO_4)	0.014
Sustancias solubles en agua	0.15

4.4 PRUEBAS PRELIMINARES

Con la intención de desarrollar el procedimiento que debe seguirse para producir el espinel utilizando microondas como fuente de energía, se realizaron una serie de pruebas preliminares, ya que las referencias disponibles se ven limitadas a la sinterización a baja temperatura.

Debido a que los reactivos utilizados, MgO y Al_2O_3 , no absorben la energía de microondas a temperaturas inferiores a los $600\text{ }^\circ\text{C}$ [25,26], fue necesario calentarlos externamente antes de que estos materiales fueran sometidos al campo de microondas.

Las opciones que se tenían para lograr esto eran las siguientes:

Calentar los reactivos en una mufla hasta alcanzar una temperatura superior a los $600\text{ }^\circ\text{C}$, para después colocarlas en el horno de microondas. Esta opción fue descartada ya que las muestras eran muy pequeñas y se enfriaban antes de meterlas al horno de microondas e iniciar de nuevo el calentamiento.

Otra opción consistió en mezclar los reactivos con un material absorbente de la energía de microondas. Al aplicar la energía, los reactivos se calentarán por conducción ya que estarán en íntimo contacto con el material absorbente de microondas. A medida que la temperatura de los reactivos se incrementa, la contribución de las microondas irá también en aumento [27]. Como material absorbente de microondas se utilizó carbón debido a que este material es muy buen absorbente de la energía de microondas. Al realizar esta opción se obtuvieron buenos resultados puesto que como se muestra en la figura 12, si existe la presencia de espinel, sin embargo, al final de la prueba se presentaba el problema de separar el carbón del producto obtenido, por lo que fue necesario modificarla.

Posteriormente se realizaron algunas pruebas mezclando los reactivos por separado y colocándolos sobre un lecho de carbón, con esto se solucionó el problema de separar el carbón de los reactivos. Las dificultades encontradas en estas pruebas están relacionadas con el producto obtenido que quedaba adherido a las paredes del crisol, siendo difícil separarlos. Para evitar que esto sucediera se prensaron los reactivos, obteniendo así una pieza fácil de manejar. La preparación de las muestras se explicará más detalladamente en el siguiente tema.

Para determinar el tiempo necesario para que la reacción entre los reactivos se lleve a cabo, se realizaron una serie de pruebas durante distintos tiempos que van desde 5 minutos hasta 1 hora. Se observó que para tiempos pequeños, las muestras no se habían calentado lo suficiente como para que se formara el espinel. No fue hasta alrededor de los 20 minutos de exposición a las microondas cuando se observó que las muestras se encontraban al rojo vivo. Los análisis de las muestras calentadas durante 20 minutos no muestran la presencia de espinel y debido a esto, todas las pruebas que se llevaron a cabo a tiempos más cortos fueron descartadas.

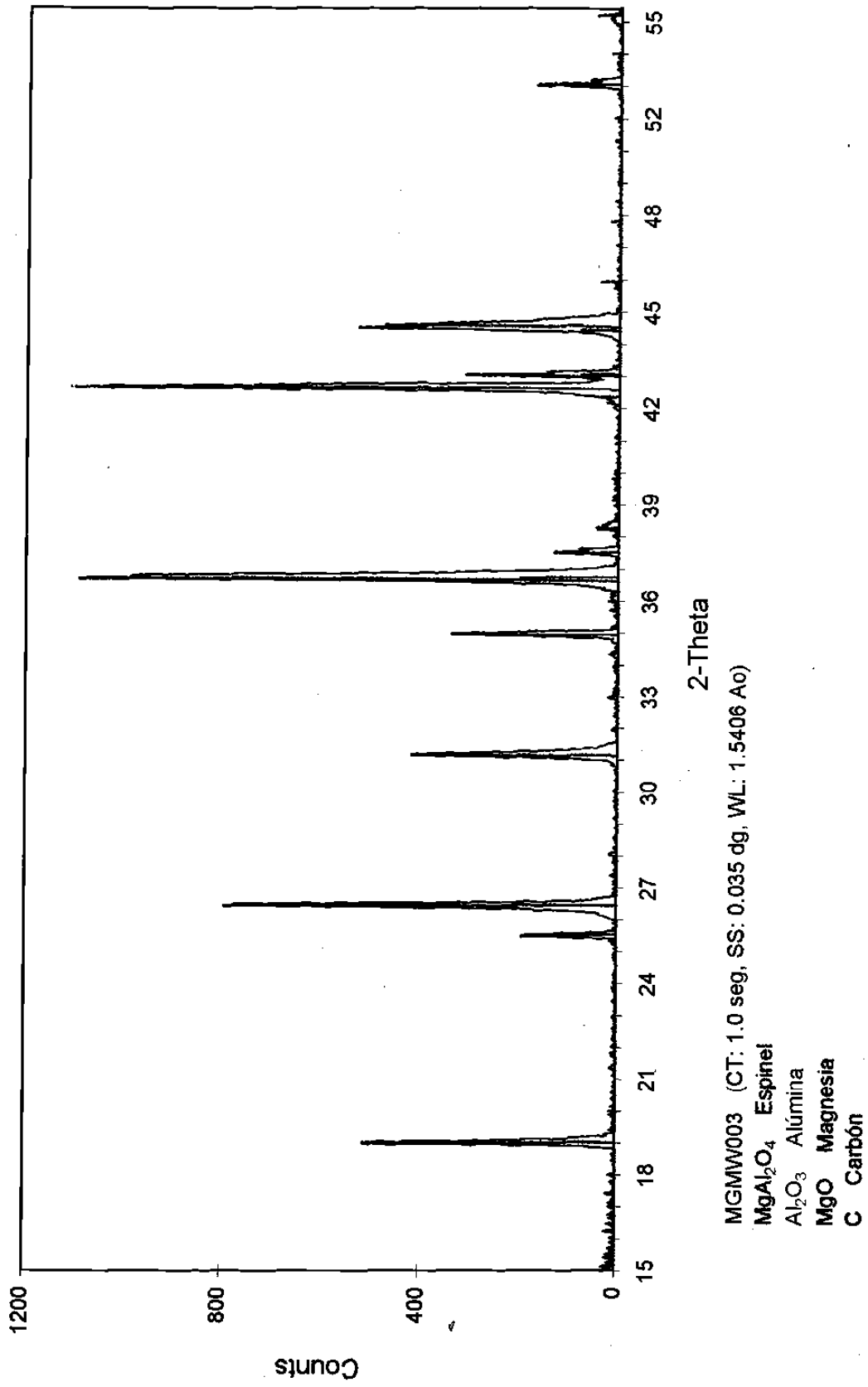
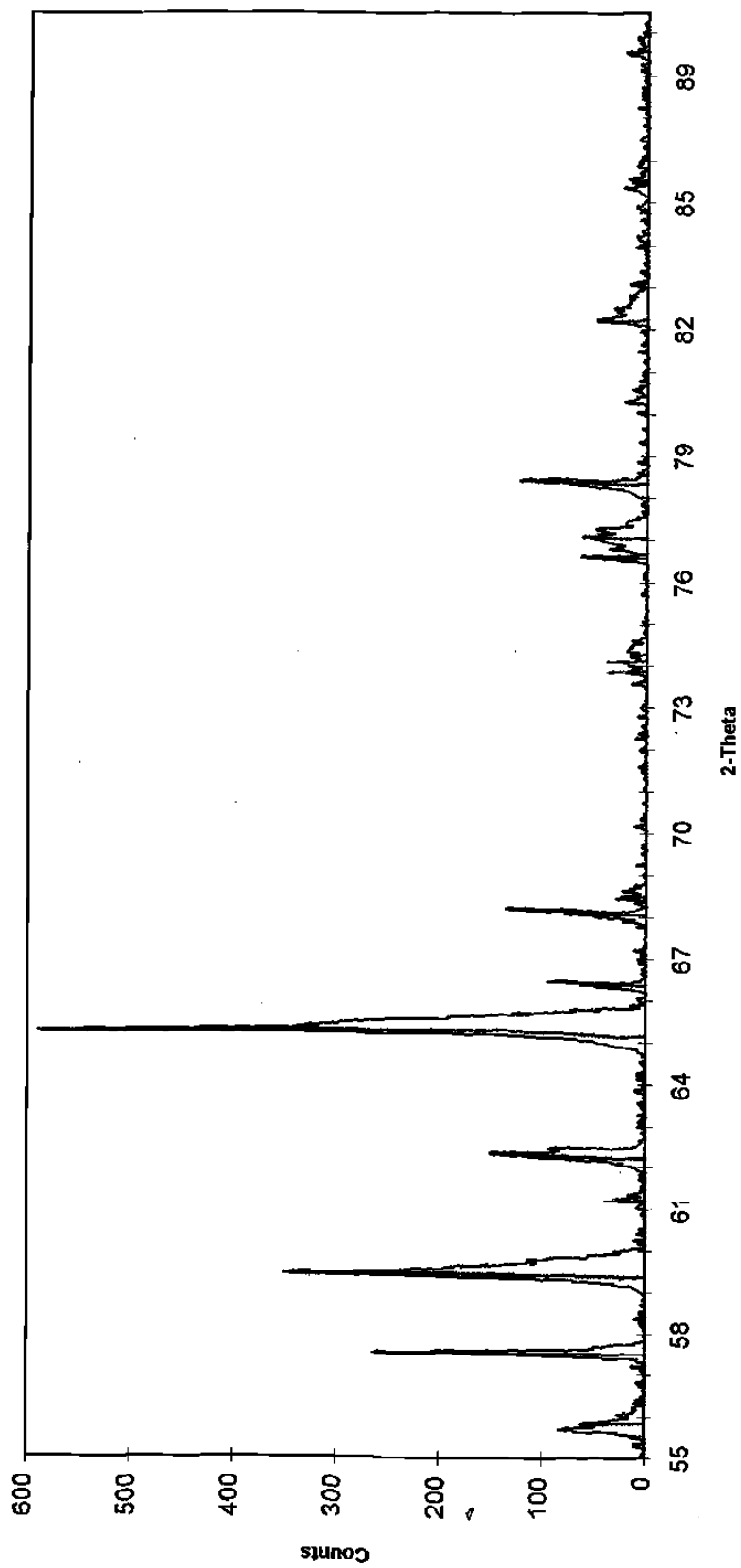


Figura 12. Difractograma de una muestra calentada durante 40 min. (mezcla de carbón, MgO y Al₂O₃)



MGMW003 (CT: 1.0 seg, SS:0.035 dg, WL: 1.5406 Ao, TC: Room)

MgAl₂O₄ Espinel

Al₂O₃ Alúmina

MgO Magnesia

C Carbón

Figura 12. (continuación)

4.5 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Termodinámicamente se ha encontrado que para la mezcla 50:50 de MgO y Al_2O_3 , la fase espinel es la de menor energía libre [19], esto es, el espinel puede ser producido a partir de esta mezcla. Cantidades previamente calculadas de MgO y Al_2O_3 fueron mezcladas en un mortero de porcelana (10 gr. Al_2O_3 + 3.95 gr. MgO) hasta obtener una mezcla homogénea de los reactivos. Para facilitar el mezclado se agregó una pequeña cantidad de acetona.

La mezcla de los reactivos fue prensada a una presión de 2000 psi (13.8 MPa) a temperatura ambiente y se dejó secar al aire (en convección libre) por espacio de 1 hora con el fin de que la acetona se evaporara completamente. En la figura 13 se muestra una fotografía de las muestras prensadas. Las dimensiones de las muestras son: 32 mm de diámetro por 9 mm de espesor.



Figura 13. Fotografía de las muestras preparadas antes de ser sometidas al campo de microondas.

4.6 DESCRIPCION DE LA PRUEBA

Todas las pruebas realizadas en la experimentación de este trabajo siguen el mismo procedimiento que a continuación se describe; las diferencias en éstas radica en el tiempo de procesado. Las muestras fueron sometidas al campo de microondas por diferentes tiempos.

Las muestras previamente prensadas fueron colocadas sobre una cama de 3 gramos de carbón, dentro de un crisol. El crisol fue aislado con fibra cerámica para evitar la pérdida de calor hacia el exterior como se muestra en la figura 14

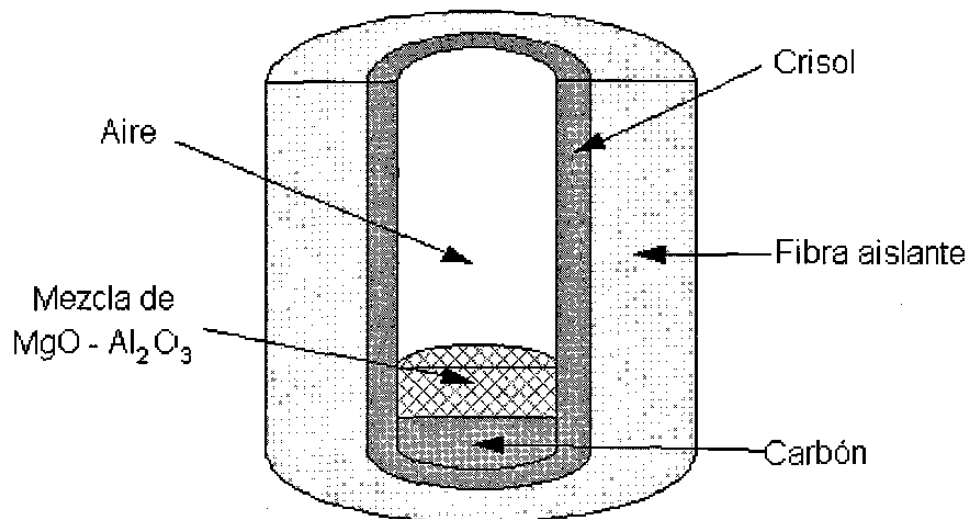


Figura 14. Diagrama esquemático de la colocación de la muestra dentro del crisol.

El crisol que se utilizó en estas pruebas es un crisol de alta alúmina. La selección de este crisol se basó en que la alúmina es transparente a la radiación de microondas a temperaturas inferiores a los 600 °C y por lo tanto

permite que la radiación de microondas llegue hasta el carbón y los reactivos. Luego, arriba de 600°C se calienta con el conjunto, además como la alúmina es uno de los reactivos, si se presentaran reacciones entre la muestra y el crisol, no se formarían fases diferentes.

El espacio que se encuentra frente a la abertura del horno de microondas esta dividido convencionalmente en tres zonas (Figura 15), dependiendo de la distancia que se tenga desde la apertura [13]. La zona intermedia o Freznel se caracteriza porque la radiación de microondas comienza a divergir a partir de una distancia $D^2/2\lambda$ obteniéndose una distribución uniforme de la radiación.

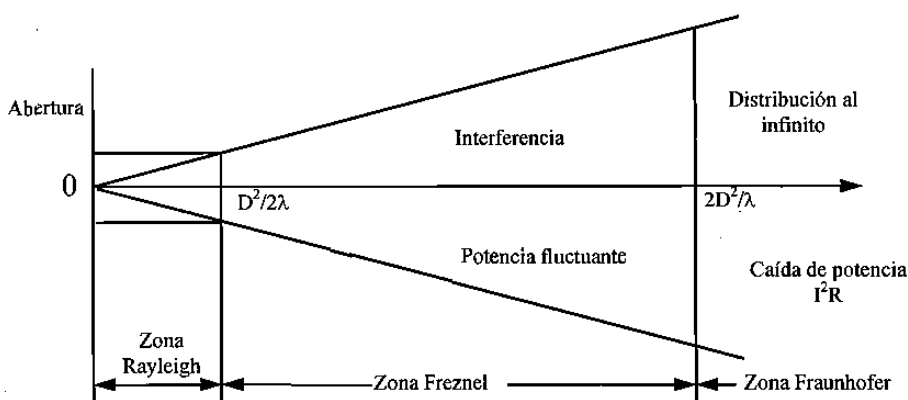


Figura 15. Zonas de radiación de una abertura

El crisol fue colocado a una distancia de 20 cm enfrente de la abertura, tal y como se determinó en trabajos previos [28], donde se confirma que este sitio es el más adecuado porque la distribución de la radiación en la zona Freznel es más uniforme y las muestras absorben la mayor cantidad de energía. La figura 16 muestra esquemáticamente el arreglo experimental de la muestra colocada dentro del horno de microondas.

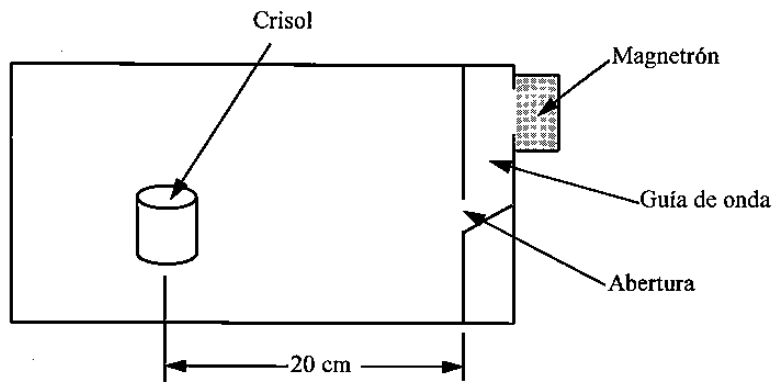


Figura 16. Arreglo experimental de la colocación del crisol dentro de la cámara de microondas

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 INTRODUCCION

Una vez realizada la experimentación descrita en el capítulo anterior, se procedió a recopilar los resultados obtenidos utilizando difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En este trabajo nos concentramos en analizar las muestras calentadas durante 20, 40 y 60 minutos debido a que se encontró que son las más representativas. Con la información proporcionada por estas técnicas de caracterización, fue posible cumplir con el objetivo planteado al principio de este trabajo. En este capítulo se presenta una discusión de los resultados obtenidos.

5.2 OBSERVACIONES GENERALES

Pruebas preliminares en las que no se compactó el material mostraron sinterización y fusión incipiente, lo que demuestra que las temperaturas alcanzadas son de alrededor de los 2000 °C. El problema, como ya se mencionó, es que con estas pruebas el material se adhiere al crisol.

En la figura 17 se muestra una fotografía del crisol que contiene los reactivos después de haber sido calentados en el horno de microondas. En la

fotografía se puede observar, por el color de la muestra, que ésta se encuentra a alta temperatura, lo cual nos indica que efectivamente hubo una transferencia de energía, desde la radiación de microondas hasta el carbón y la mezcla de los reactivos ($\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$).

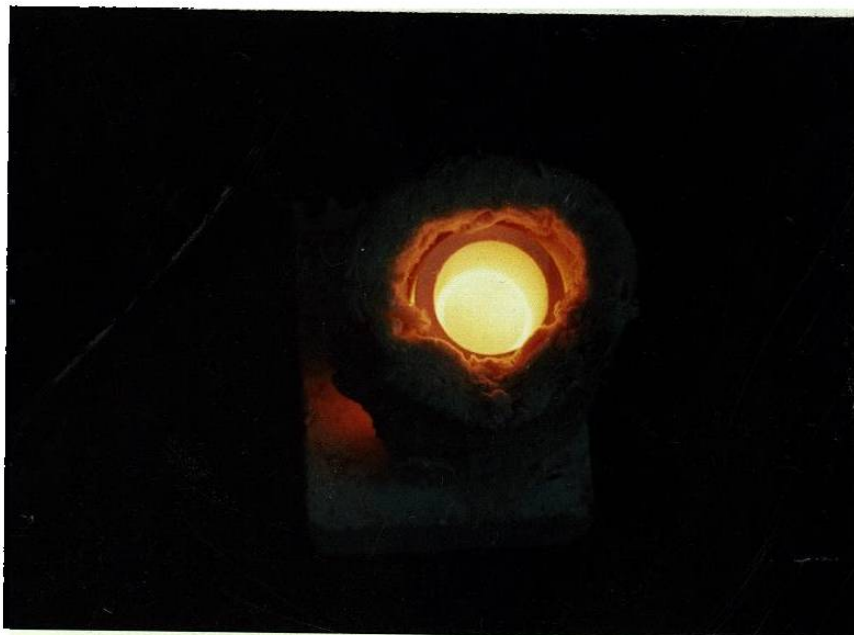


Figura 17. Fotografía donde se muestra la mezcla de reactivos dentro del crisol después de haber sido calentada durante 40 minutos en el horno de microondas.

Una vez enfriada la muestra se pudo observar que el producto final era diferente de la muestra original. Se observó que las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos presentaron una fuerte sinterización en la parte que se encontraba en contacto con la cama de carbón y una sinterización menor en la parte superior de la muestra. Las muestras calentadas durante 20 minutos no presentaron una sinterización significativa.

Para corroborar que los reactivos se calentaron debido a que absorbieron energía de las microondas y no por simple conducción desde el carbón hacia éstos, se realizó un análisis térmico. En la figura 18 se muestran las condiciones frontera utilizadas en este análisis. Debido a que se encontró fusión incipiente en la parte en contacto con el carbón, se puede decir que la

temperatura en esa región está alrededor de la temperatura de fusión del espinel, es decir, 2135 °C. Suponiendo que el carbón pudiera calentarse hasta esa temperatura y que los reactivos no absorbieran nada de energía por parte de las microondas, para que el espinel se forme solamente con la energía proveniente del carbón, éste por si solo debería poder calentar la muestra hasta una temperatura suficientemente elevada como para producir el espinel en la parte superior de la muestra.

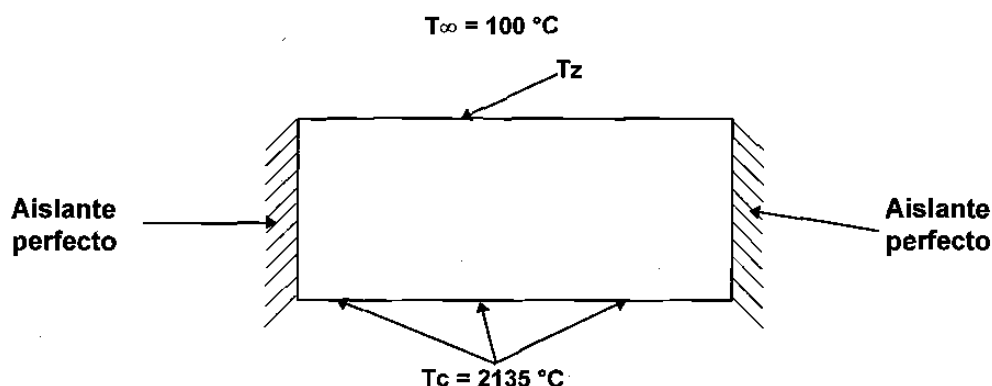


Figura 18. Diagrama esquemático del análisis de temperaturas.

Realizando el análisis térmico descrito, se encontró que la máxima temperatura que se puede alcanzar en la superficie superior de la muestra (T_z) es de alrededor de 1200 °C y esto considerando condiciones ideales, debido a que en las pruebas sí existió pérdida de calor a través de la fibra aislante además de las pérdidas por radiación, lo cual nos indica que T_z debería ser menor. Para que la reacción se lleve a cabo completamente, sin utilizar mineralizantes que disminuyan el punto de fusión, es necesario calentar los reactivos durante varios días a una temperatura de 1500°C [29].

Como se verá posteriormente, en la parte superior de la muestra se encontró la presencia de la fase espinel aunque en proporciones menores que en la parte en contacto con el carbón. Esto nos indica que la temperatura en

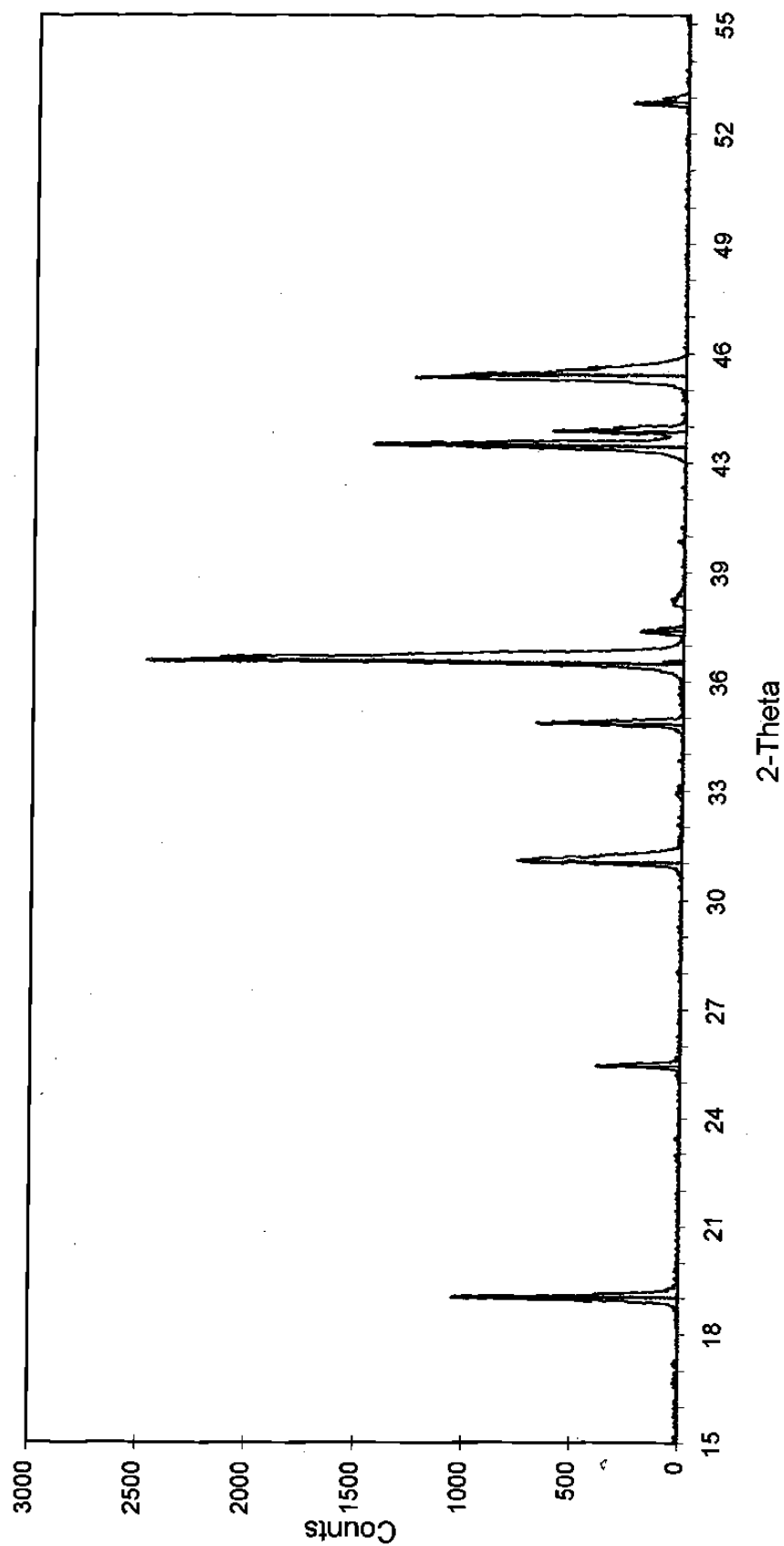
esta sección debió ser mayor que la que pudiera obtenerse por pura conducción desde el carbón, esto es, necesariamente existe otra aportación de calor, que en éste caso la única fuente posible es la generación interna de calor en los reactivos producida por las microondas.

El perfil de sinterización que se observó, puede ser explicado por el hecho de que la temperatura en la muestra no es uniforme. La parte superior de la mezcla de los reactivos estaba descubierta (en contacto con el aire) y por lo tanto las pérdidas de calor eran mayores que en la parte que se encontraba en contacto con la cama de carbón. Además de esto, el carbón es un buen absorbente de la energía de microondas, por lo que es calentado rápidamente, y a su vez calienta (por conducción) a la parte de los reactivos que estaba en contacto con la cama de carbón, haciendo que los reactivos lleguen más rápido a la temperatura necesaria para que absorban la energía de microondas que la parte de los reactivos que están más alejados del carbón.

5.3 DETERMINACION DE FASES PRESENTES

Como se mencionó anteriormente, las muestras calentadas por períodos de 40 y 60 minutos, presentaron una fuerte sinterización en la parte que estaba en contacto con el carbón y una débil sinterización en la cara opuesta, por lo que se procedió a analizarlas por separado, mediante difracción de Rayos X, para corroborar que la fase buscada (spinel) se encontrara en toda la muestra.

Las figuras 19 y 20 muestran los difractogramas de las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos respectivamente. Para construir estos difractogramas las muestras fueron molidas en su totalidad, es decir, incluyendo la sección sinterizada y la no sinterizada de la que se habló anteriormente, en un mortero de ágata.



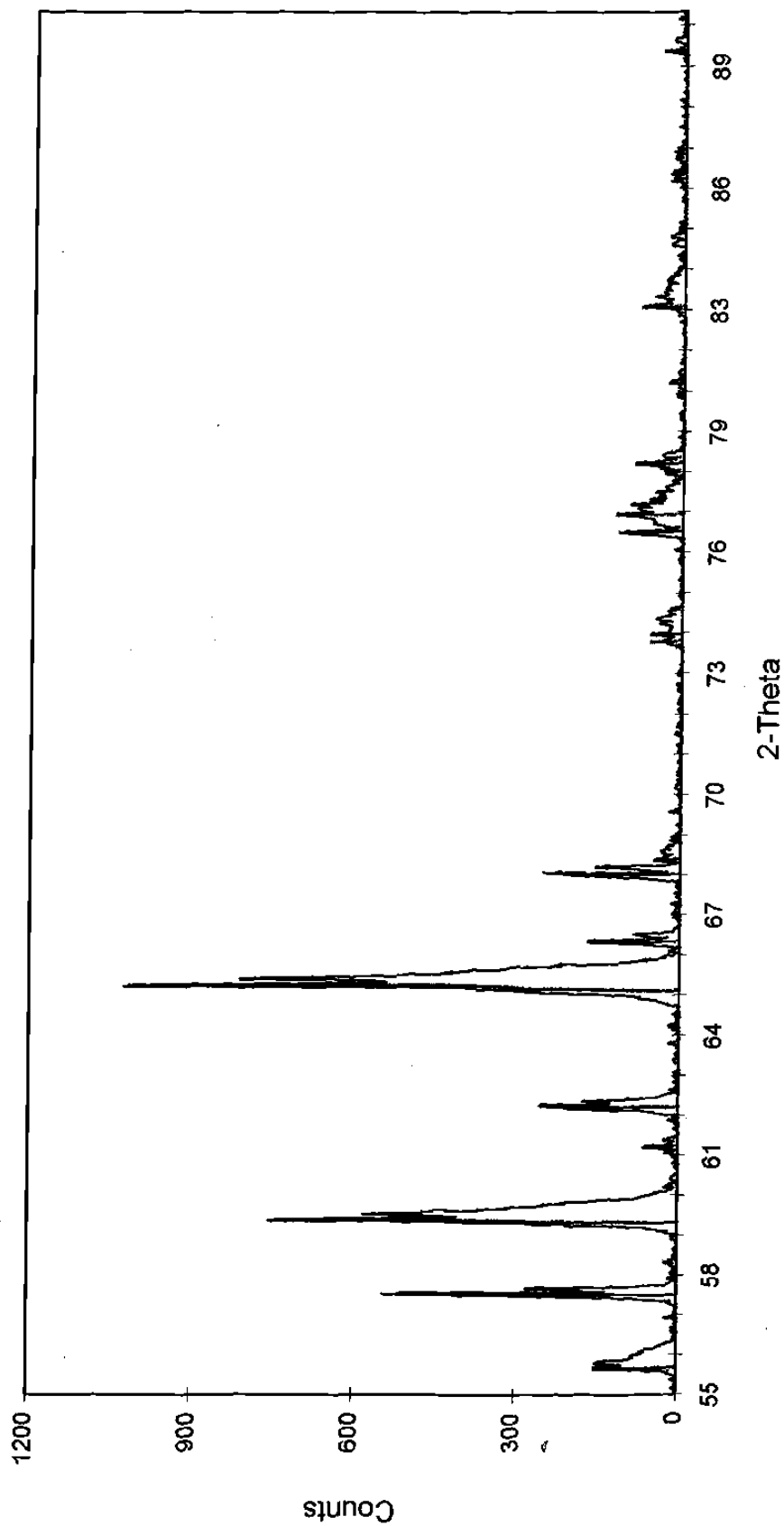
MW40 (CT: 2.0 seg, SS:0.030dg, WL: 1.5406 Ao, TC: Room)

MgAl₂O₄ Espinel

Al₂O₃ Alúmina

MgO Magnesia

Figura 19. Difractograma para una muestra calentada durante 40 min. en el horno de microondas



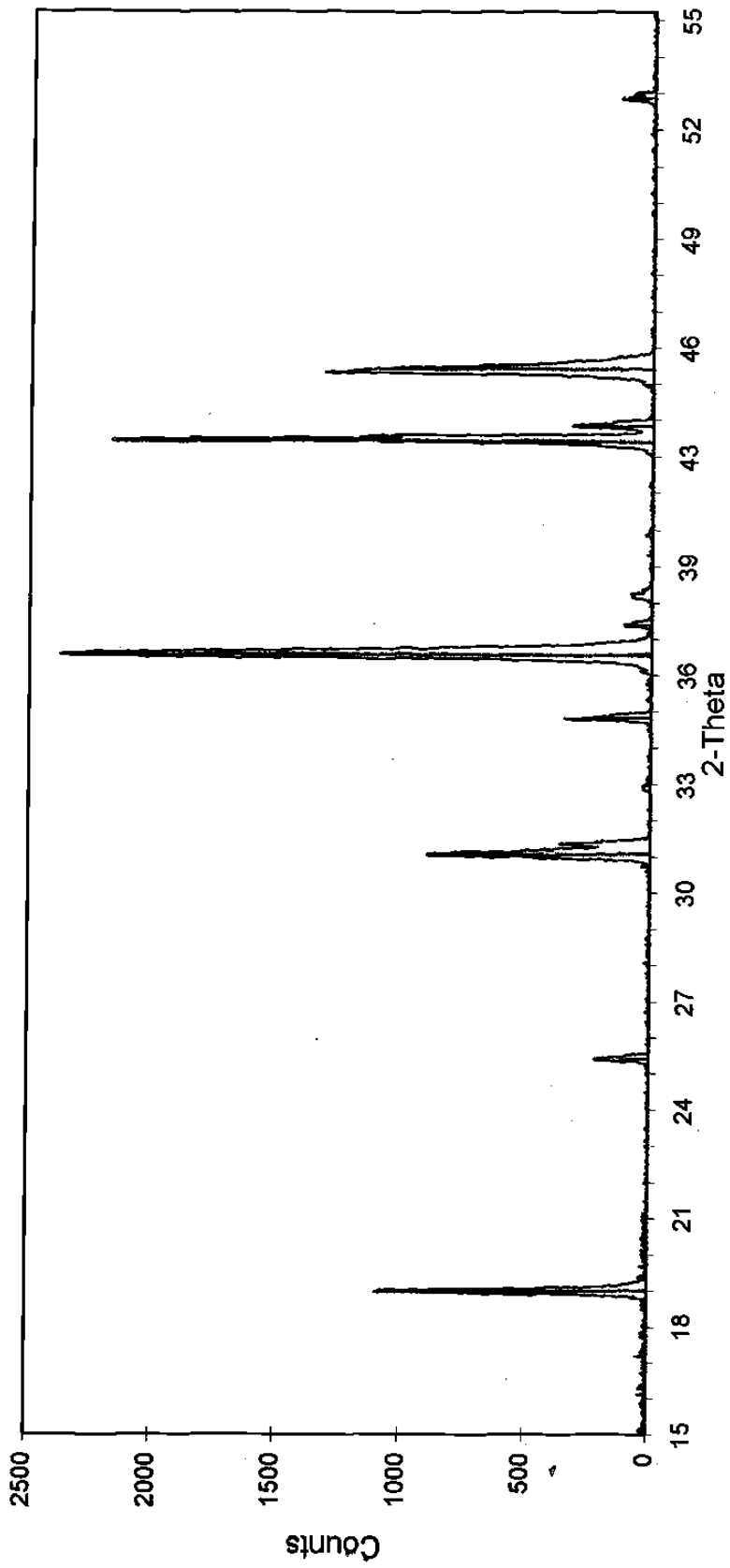
MW40 (CT: 2.0 seg, SS: 0.030 dg, WL: 1.5406 Ao, TC: Room)

MgAl₂O₄ Espinel

Al₂O₃ Alúmina

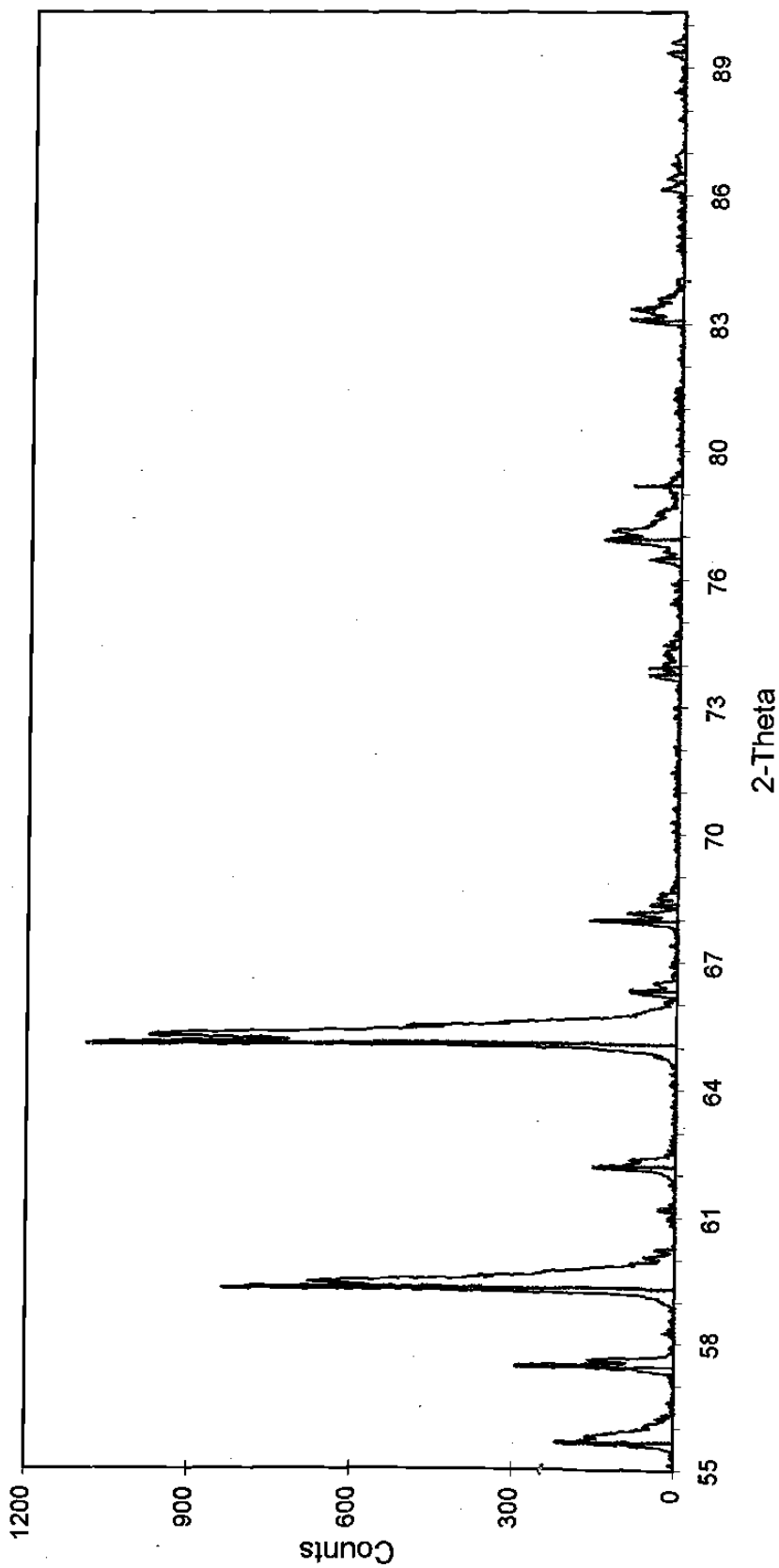
MgO Magnesia

Figura 19. (continuación)



MW60 (CT: 2.0 seg, SS: 0.030dg, WL: 1.5406 Ao, TC: Room)
 MgAl₂O₄ Espinel
 Al₂O₃ Alúmina
 MgO Magnesia

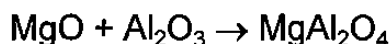
Figura 20. Difractograma para una muestra calentada durante 60 min. en el horno de microondas



MW60 (CT: 2.0 seg, SS: 0.030 dg, WL: 1.5406 Ao, TC: Room
MgAl₂O₄ Espinel
Al₂O₃ Alúmina
MgO Magnesia

Figura 20. (Continuación)

Como se puede observar en estos difractogramas, las fases que se encontraron fueron MgO, Al₂O₃ (reactivos utilizados) y MgAl₂O₄, lo cual nos indica que efectivamente la reacción



fue llevada a cabo suministrando energía mediante microondas, sin embargo, los reactivos no reaccionaron en su totalidad. Otra observación importante de estos difractogramas es el hecho de que el carbón no reaccionó con ninguno de los reactivos utilizados para formar fases estables, solamente se utilizó como fuente auxiliar de calentamiento. Las pruebas fueron realizadas varias veces con la finalidad de validar los resultados obtenidos.

Estos difractogramas fueron hechos a una velocidad de 0.03 grados cada 2 segundos (velocidad lenta) con el fin de poder determinar el porcentaje de cada fase mediante un análisis semicuantitativo por áreas.

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de los difractogramas para las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos en el horno de microondas. Los picos más intensos se localizaron en las posiciones $2\theta = 36.92, 42.93$ y 43.37 para el caso de MgAl₂O₄, MgO y Al₂O₃ respectivamente.

Tabla 8 Análisis semicuantitativo utilizando difracción de rayos X

	40 min.	60 min.
Area MgAl ₂ O ₄	218.43	222
Area MgO	92.91	119.25
Area Al ₂ O ₃	33.09	17.94
Area Total	344.43	359.19
% MgAl ₂ O ₄	63.42	61.8
% MgO	26.97	33.2
% Al ₂ O ₃	9.61	5.0

Los resultados mostrados en la tabla 8 indican que las cantidades de fase para las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos son prácticamente iguales, lo cual significa que después de los 40 minutos de exposición a las microondas toda la energía que entraba al sistema se pierde por convección y radiación al exterior por lo que ya no fue posible incrementar la temperatura de la muestra.

Se analizaron por separado la sección que presentó una alta sinterización y la sección con baja sinterización. En la figura 21 se muestra un difractograma de la sección altamente sinterizada. En este difractograma se encontró que solamente existen dos fases: $MgAl_2O_4$ y MgO . Los picos más intensos corresponden a la fase espinel, mientras que el MgO se presenta con intensidades muy bajas. Como se puede observar, uno de los reactivos desapareció completamente, lo cual nos indica que éste reaccionó en su totalidad para formar la fase espinel. La parte de la muestra que no estaba sinterizada presentó la presencia de la fase espinel pero en menor proporción.

5.4 MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA

La microestructura de las muestras fue observada mediante el uso de microscopía óptica y electrónica. Para la observación en el microscopio óptico, las muestras fueron cortadas por la mitad y montadas al vacío en una resina epóxica con el fin de que la resina ocupe los poros de la muestra; posteriormente las muestras fueron pulidas para observarse en el microscopio.

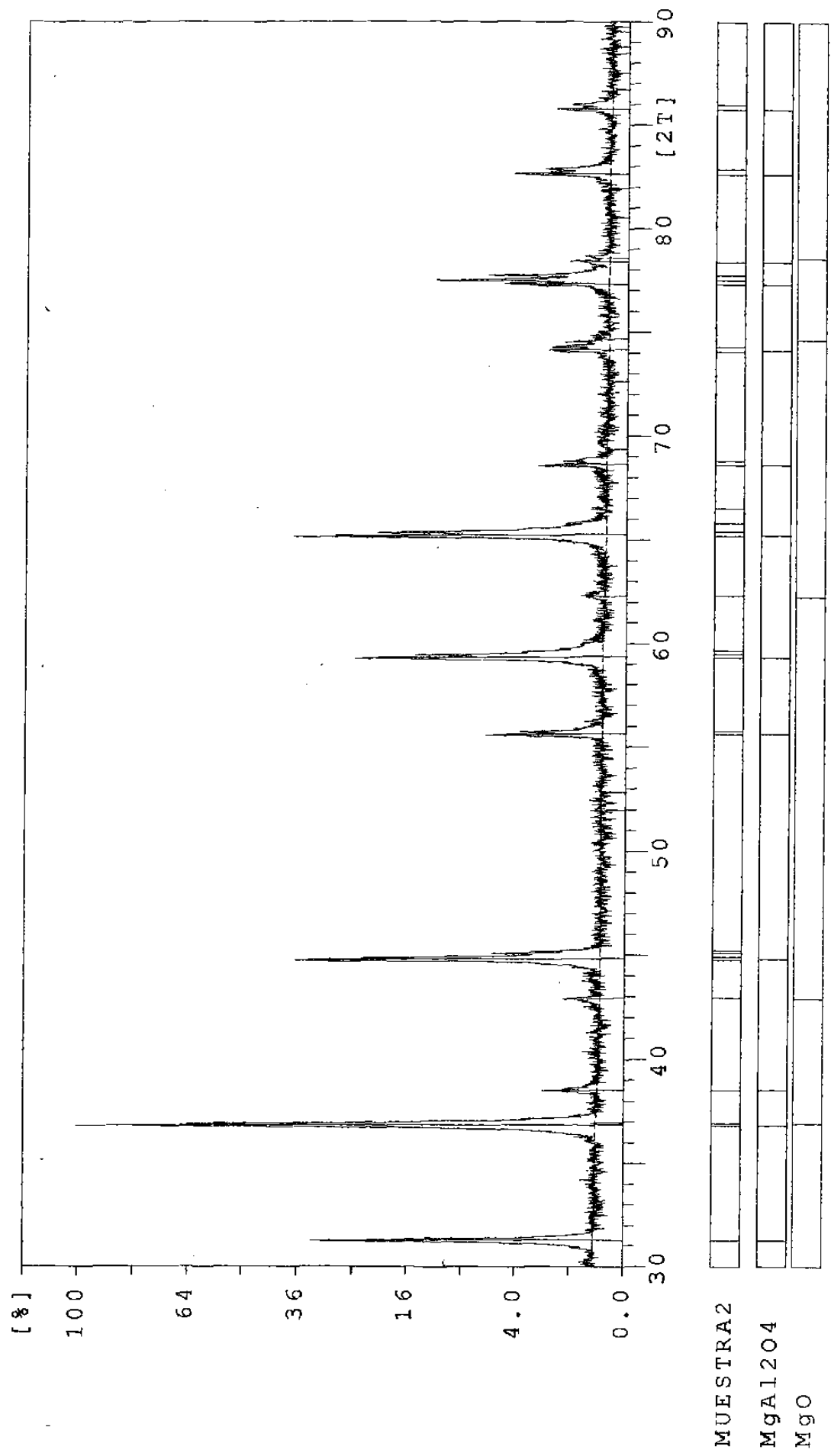


Figura 21. Difractograma de la sección sinterizada para una muestra calentada durante 40 minutos.

La figura 22 muestra la microestructura de la muestra que se encontraba cerca a la cama de carbón para una muestra calentada durante 40 minutos en el horno de microondas. Como se puede observar en la fotografía, no se encuentran rastros de carbón en la muestra, lo que nos confirma que el carbón no difunde en el material ni se combina con los reactivos utilizados.

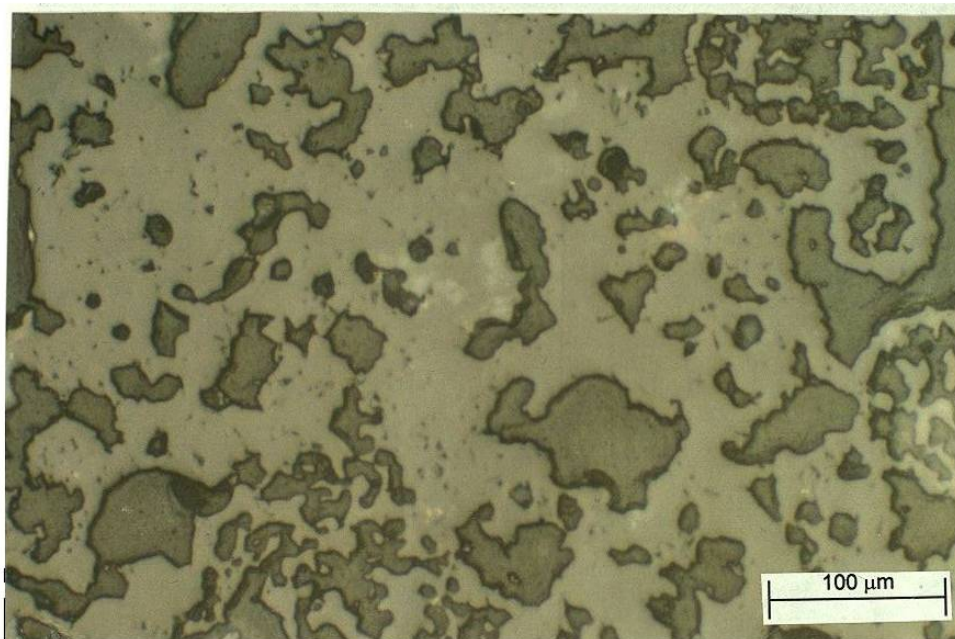


Figura 22. Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada por 40 minutos. (Sección cercana a la cama de carbón).

La figura 23 muestra la microestructura de la misma muestra calentada durante 40 minutos pero de la sección más alejada de la cama de carbón, es decir, aquella que se observó con una débil sinterización. Aquí se puede observar que el tamaño de grano es muy pequeño comparado con el de la parte que estaba en contacto con el carbón. Nótese que los cristales tienden a formar la estructura típica del espinel, sin embargo, con las condiciones presentes en esa sección (tiempo, temperatura), no se permitió que los cristales crecieran y es por esto que en el análisis de difracción de rayos X se encontró una débil presencia de la fase espinel.

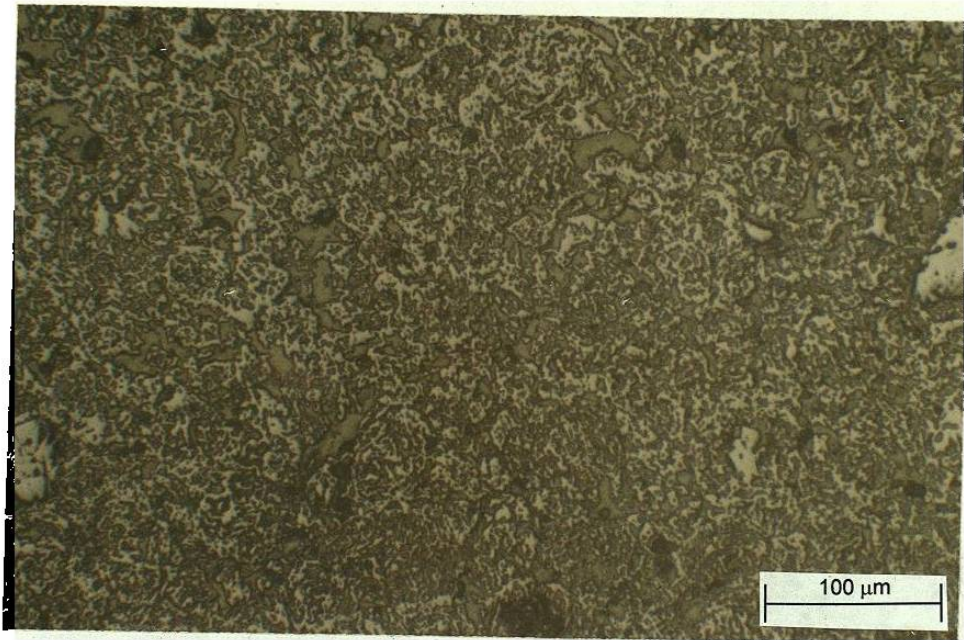


Figura 23. Microestructura de la muestra calentada durante 40 minutos (sección alejada de la cama de carbón)

En las figuras 24 y 25 se muestran las microestructuras encontradas en las muestras calentadas por un período de 60 minutos. En estas imágenes se puede observar que se presenta el mismo comportamiento que para las muestras calentadas durante 40 minutos, es decir, se presenta una fuerte sinterización en la parte inferior de la muestra y una débil sinterización en la sección alejada del carbón (parte superior).

Puede notarse una diferencia entre el tamaño de grano comparando las mismas secciones en las muestras calentadas durante 40 y 60 minutos, presentandose granos más grandes en las muestras que se calentaron durante más tiempo. Esto nos indica que al calentarse por más tiempo se logró dar la energía necesaria para que los granos logaran crecer.

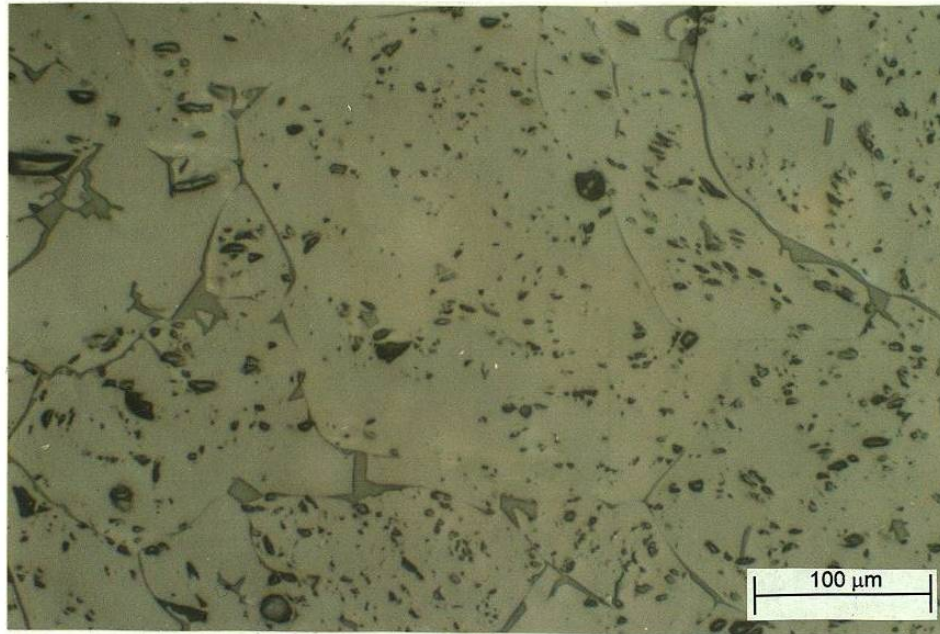


Figura 24. Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada por 60 minutos. (Sección cercana a la cama de carbón).

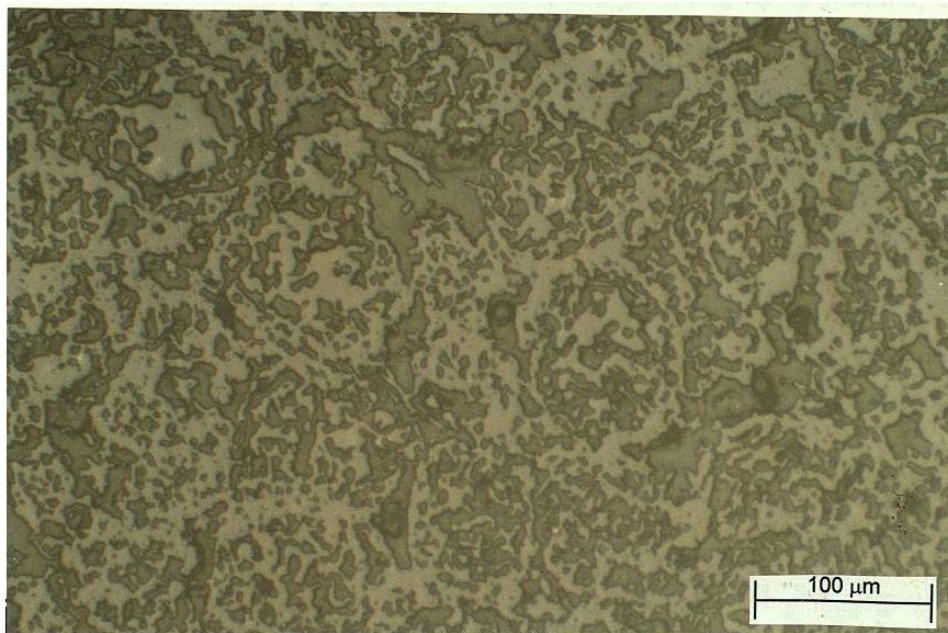


Figura 25. Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada por 60 minutos. (Sección alejada de la cama de carbón).

De acuerdo a lo reportado en la literatura [29], la rapidez de reacción para el espinel está dada por la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-1}$$

o

$$x = (k't)^{1/2}$$

donde:

x = grado de reacción

t = tiempo

k, k' = constantes de reacción (directamente proporcionales a la temperatura)

Debido a que las constantes k y k' son función de la temperatura, cuando se tienen temperaturas grandes, se tiene que las constantes también son grandes, lo que nos indica que el grado de reacción se incrementa con la temperatura. Esto nos explica el porqué en la parte más alejada del carbón, el grado de reacción fue menor, esto es, en la parte superior, la temperatura era menor que en la sección contigua a la cama de carbón, por las razones que se explicaron anteriormente, por lo tanto, el tiempo para que se llevara a cabo la reacción debería ser mayor, pero como no se dió más tiempo, los reactivos no alcanzaron a reaccionar completamente.

La figura 26 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido de la sección sinterizada para una muestra que fue calentada durante 40 minutos en el horno de microondas. Nótese que la morfología de los granos es la forma típica de los granos de espinel.

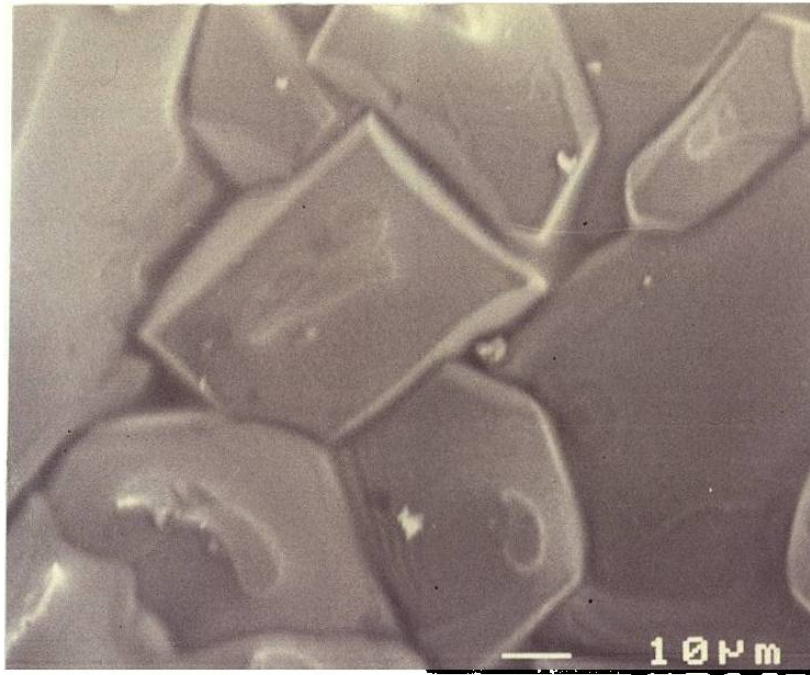


Figura 26. Fotografía de una muestra tomada en el microscopio electrónico de barrido

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El espinel $MgAl_2O_4$ puede ser producido calentando una mezcla de Al_2O_3 y MgO utilizando microondas como fuente de energía.
- Se confirmó que los óxidos de aluminio y de magnesio requieren de un calentamiento auxiliar para poder absorber la energía de microondas.
- El carbón puede utilizarse eficientemente como una fuente auxiliar de calentamiento para procesar el espinel debido a que no se combina con los reactivos utilizados para formar fases estables, ni difunde a través de ellos.
- El hecho de que el proceso, termodinámicamente factible, se lleve a cabo demuestra por sí mismo que la energía necesaria fue suministrada al sistema.
- Para trabajos futuros se recomienda hacer una comparación de las propiedades del espinel producido mediante microondas y otro producido por medios convencionales.
- El objetivo central de este trabajo fue el de demostrar que el espinel puede producirse utilizando microondas sin tomar en cuenta, hasta este momento, el mecanismo de transferencia de energía desde las microondas hasta el material, ni los costos para producirlo por lo que se recomienda trabajar en estos aspectos en futuras investigaciones.

8. Jon Binner, The Potencial of Microwave Processing for Ceramics. *Materials World*. March 1993. p.p. 152-155
9. Nature of Microwave Heating. Cober Electronics, Inc. Home Page. <http://www.connix.com/~myone/cober/mwheat.htm> (Internet)
10. Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard and John Wulff, *Ciencia de los Materiales IV, Propiedades Electrónicas*. Ed. Limusa, México 1978, p.p. 266.
11. David Halliday and Robert Resnick, *Fundamentos de Física*. Ed. CECSA, México 1978, p.p. 569.
12. Ralph W. Bruce, *New Frontiers in the use of Microwave Energy: Power and Metrology*. MRS Symposium Proceedings, Volume 124, p.p. 3-15. *Microwave Processing of Materials*, (1988).
13. Jacques Thuery, *Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications*. Ed. Artech House, King's College, London, 1992, p.p. 103.
14. Rustum Roy, *Developing the Technology of Continuous Microwave Sintering of Ceramics*. A proposal from the Intercollege Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University. July 1993.
15. Robert A. Laitar and James E. Cavanaugh. *Microwave Technology Brings LOI Test Up to Speed*. *Modern Casting*, February 1996. p.p. 40-41.
16. William F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Segunda Edición. Ed. McGraw Hill. México 1993. p.p. 603.

17. William E. Lee and W. Mark Rainforth, Ceramic Microstructures. Ed. Chapman and Hall. p.p. 453 (1994).
18. James F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers. Third Edition Ed. McMillan, U.S.A. 1992. p.p. 399, 401.
19. W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons U.S.A. 1976, p.p. 64, 132.
20. Ceramics and Glasses. Engineered Materials Handbook Volume 4. ASM International. p.p. 765.
21. Joseph T. Bailey, Ralston Russell, Sintered Spinel Ceramics. Ceramics Bulletin, Volume 47, No. 11 (1968).
22. W.T. Bakker and G. Lindsay, Reactive Magnesia Spinel, Preparation and Properties. Ceramic Bulletin, Volume 46, No. 11 (1967).
23. Roger M. Evans, Magnesia-Alumina Spinel, Raw Materials Production and Preparation. American Ceramic Society Bulletin, Volume 72, No. 4. April 1993.
24. Carmen Baudín, Rafael Martínez and Pilar Pena. High Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel. Journal American Ceramic Society, Volume 78, No. 7 (1995).
25. Steven J. Oda, Ibrahim S. Balbaa and Bruce T. Barber, The Development of new Microwave Heating Applications at Ontario Hydro's research division. MRS Symposium Proceeding Volume 189. p.p. 391-402. Microwave Processing of Materials II (1991).

26. W. Ho, High Temperature Dielectric Properties of Polycrystalline Ceramics. MRS Symposium Proceeding, Volume 124, p.p. 137-148. Microwave Processing of Materials (1988).
27. Claude P. Lorenson, Mark C. L. Patterson, Gail Risto, Robert Kimber, The effect of Particle Size on Microwave Heated Carbon and the subsequent Crystallite Growth. MRS Symposium Proceeding. Volume 269. p.p. 129-135. Microwave Processing of Materials III.
28. Ma. Idalia Gómez de la Fuente, Estudio Comparativo de Reducción Carbotérmica de Mineral de Hierro utilizando Microondas. Tesis de Maestría, UANL, México 1994.
29. R. West, Chemistry of Solid State and its Applications, p.p. 5-17

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
1	Fases comúnmente encontradas en los refractarios	16
2	Conductividad térmica para varios materiales cerámicos	18
3	Principales coeficientes de expansión térmica para varios materiales cerámicos	19
4	Lista de los nombres más comunes en la familia de los espíneles	22
5	Características promedio de los reactivos utilizados	30
6	Análisis químico del MgO utilizado	30
7	Análisis químico del Al ₂ O ₃ utilizado	31
8	Análisis semicuantitativo utilizando difracción de Rayos X	47

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
1	Espectro electromagnético (escala logarítmica)	6
2	Una "fotografía instantánea" de una onda plana en la que se muestran los vectores E y H	7
3	Interacción de las microondas con el material	8
4	Esquema de la polarización por salto de iones	9
5	(a) Moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes, orientados al azar en ausencia de un campo eléctrico externo. (b) Al aplicar un campo eléctrico se produce un alineamiento parcial de los dipolos	11
6	Perfil de la energía depositada en un medio dieléctrico	12
7	Estructura cristalina del espinel	21
8	Diagrama de equilibrio para el sistema MgO - Al ₂ O ₃	23
9	Diagrama esquemático de la producción del espinel sinterizado	25
10	Esquema de la cámara del horno de microondas	29
11	Diagrama esquemático de la conexión eléctrica del horno de microondas	29
12	Difractograma de una muestra calentada durante 40 minutos. (mezcla de carbón, MgO y Al ₂ O ₃)	33
13	Fotografía de las muestras preparadas antes de ser sometidas al campo de microondas	35
14	Diagrama esquemático de la colocación de la muestra dentro del crisol	36

15	Zonas de radiación de una abertura	37
16	Arreglo experimental de la colocación del crisol dentro de la cámara de microondas	38
17	Fotografía donde se muestra la mezcla de reactivos dentro del crisol después de haber sido calentada durante 40 minutos en el horno de microondas	40
18	Diagrama esquemático del análisis de temperatura	41
19	Difractograma para una muestra calentada durante 40 minutos en el horno de microondas	43
20	Difractograma para una muestra calentada durante 60 minutos en el horno de microondas	45
21	Difractograma de la sección sinterizada para una muestra calentada durante 40 minutos.	49
22	Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada por 40 minutos (sección cercana a la cama de carbón)	50
23	Microestructura de la muestra calentada durante 40 minutos (sección alejada de la cama de carbón)	51
24	Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada durante 60 minutos (sección cercana a la cama de carbón)	52
25	Fotografía donde se muestra la microestructura de la muestra calentada por 60 minutos (sección alejada de la cama de carbón)	52
26	Fotografía de una muestra tomada en el microscopio electrónico de barrido	54

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Mario Alberto González Garza

Candidato para el Grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

Tesis: Obtención del espinel $MgAl_2O_4$ utilizando microondas como fuente de energía

El Ing. Mario Alberto González Garza nació el 27 de Mayo de 1972 en la ciudad de Monterrey, N.L. Es hijo del Sr. Mario Angel González y de la Sra. Evangelina Garza. Cursó sus estudios profesionales en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y obtuvo el título de Ingeniero Mecánico Electricista en 1994.

En Agosto de 1994 inicia sus estudios de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica apoyado por una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

