

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"OBTENCION DE UN MATERIAL CERAMICO
COMPUESTO DE $MgAl_2O_4$ EN MATRIZ DE Al_2O_3
BAJO LA INFLUENCIA DE CaO POR MEDIO
DE MICROONDAS"

POR
MARYANGEL HERNANDEZ BERNAL.

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
con Especialidad en Ingeniería Cerámica

MONTERREY, N. L.

OCTUBRE DEL 2000

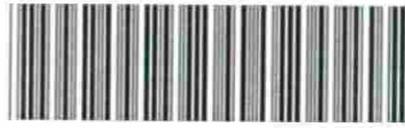
TM

Z5521

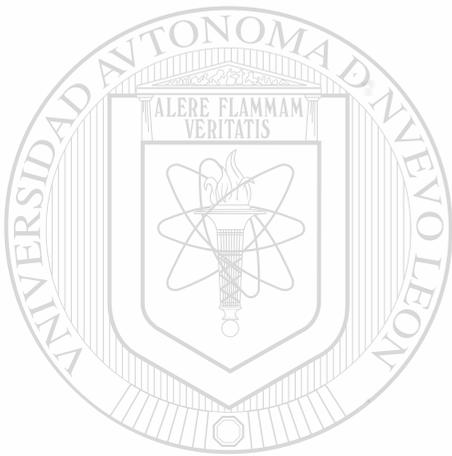
FCQ

2000

H4



1020135231



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO COMPUESTO DE
 $MgAl_2O_4$ EN MATRIZ DE Al_2O_3 BAJO LA INFLUENCIA
DE CaO POR MEDIO DE MICROONDAS”**

POR

MARYANGEL HERNÁNDEZ BERNAL

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS**

Con Especialidad en Ingeniería Cerámica

MONTERREY, N.L.

OCTUBRE DEL 2000

0139-74560

TH
25521
FCA
2000
H4



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**FONDO
TESIS**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

“OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO COMPUESTO DE $MgAl_2O_4$
EN MATRIZ DE Al_2O_3 BAJO LA INFLUENCIA DE CaO POR MEDIO DE
MICROONDAS”

Aprobación de la Tesis:

Dra. Ma. Idalia del C. Gómez de la Fuente
Asesor y Director de Tesis

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Co-Asesor y Secretario

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Revisor y Sinodal

Dr. Luis Carlos Torres González
Revisor y Sinodal

M.C. Martha A. Suárez Herrera
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

Y así después de esperar tanto un día como cualquier otro
decidí triunfar,

decidí no esperar a las oportunidades si no yo mismo buscarlas,
decidí ver cada problema como la oportunidad de encontrar una solución,
decidí ver cada desierto como la oportunidad de encontrar un oasis,
decidí ver cada noche como un misterio a resolver,
decidí ver cada día como una nueva oportunidad de ser feliz.

Aquel día descubrí que mi único rival no era más que mis propias debilidades
y que en estas está la única y mejor forma de superarnos,
aquel día dejé de temer y perder y empecé a temer a no ganar,
descubrí que no era yo el mejor y quizás nunca lo fui,
me dejó de importar quien ganara o perdiera
ahora me importa simplemente saber más que ayer.

Aprendí que lo difícil es no llegar a la cima,
si no jamás dejar de subir.

Aquel día dejé de ser un reflejo de mis escasos triunfos pasados
y empecé a ser mi propia tenue luz de este presente,
aprendí que de nada sirve ser luz si no vas a iluminar el camino de los demás.

Aquel día decidí cambiar tantas cosas,
aquel día aprendí que
los sueños son solamente para hacerse realidad.

Dedicatoria

Gracias a Dios por haberme permitido escalar un peldaño mas y darme la oportunidad de escalar muchos, con todo mi amor dedico el presente trabajo a mis padres:

Ma. de los Angeles Bernal Treviño

José Faustino Hernández Garza

Por ser un ejemplo gran a seguir, por brindarme la oportunidad de pertenecer a maravillosa familia y estar conmigo en los momentos más difíciles.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

A mis hermanos:

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Dellanira y Pepe

Por brindarme su cariño y paciencia. Y a mis amigos, por entrelazarse en mi vida y por lo tanto que he aprendido de ustedes.

Contenido

Índice de figuras.....	IV
Índice de tablas.....	VIII
Índice de ecuaciones.....	x
Resumen.....	1
Capítulo No. 1 Introducción.....	3
Capítulo No. 2 Compuestos de matriz cerámica	
2.1 Introducción.....	5
2.2 Materiales cerámicos.....	5
2.2.1 Estructura tipo espinela.....	8
2.2.2 Sistema Al_2O_3 - MgO - CaO.....	9
2.3 Materiales compuestos.....	10
2.3.1 Clasificación de materiales compuestos.....	10
2.3.2 Procesamiento de materiales cerámicos compuestos.....	13
Capítulo No. 3 Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas	
3.1 Introducción.....	18
3.2 Tecnología de microondas.....	18
3.3 Principio de calentamiento por microondas.....	23
3.3.1 Calentamiento volumétrico.....	24
3.3.2 Regulación de temperatura.....	27
3.4 Aplicación de microondas para la sinterización de materiales cerámicos compuestos.....	28

Capítulo No. 4 Desarrollo Experimental

4.1	Introducción.....	31
4.2	Diseño de experimentos diagnóstico.....	32
4.3	Síntesis de $MgAl_2O_4$	33
4.3.1	Síntesis de $MgAl_2O_4$ por microondas.....	34
4.3.2	Síntesis de $MgAl_2O_4$ por método convencional.....	36
4.4	Sinterización de $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3	37

Capítulo No. 5 Resultados y Discusión

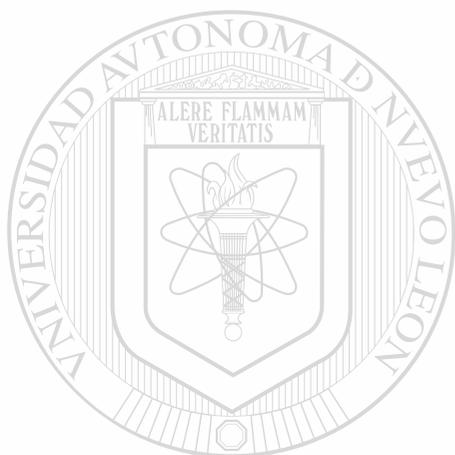
5.1	Introducción.....	40
5.2	Síntesis de $MgAl_2O_4$	40
5.2.1	Análisis del diseño de experimentos diagnóstico.....	41
5.2.2	Síntesis por microondas.....	42
5.2.2.1	Análisis del historial térmico.....	50
5.2.2.2	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	53
5.2.3	Síntesis por método convencional.....	56
5.3	Sinterización de $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3	59
5.3.1	Sinterización por microondas.....	60
5.3.1.1	Caracterización.....	64
5.3.1.1.1	Microdureza Vickers y Expansión térmica... ..	66
5.3.2	Sinterización por método convencional.....	70
5.3.2.1	Caracterización.....	73
5.3.2.1.1	Microdureza Vickers y Expansión térmica.....	77

Capítulo No. 6	Conclusiones.....	79
----------------	-------------------	----

Referencia Bibliográficas.....	81
--------------------------------	----

Anexos

Anexo I Gráficos de monitoreo de potencia transmitida, absorbida y reflejada de las muestras Mcmwe.....	86
Anexo II Gráficos de monitoreo temperatura de las muestras Mcmwe.....	88
Anexo III Gráficos de monitoreo de potencia transmitida, absorbida y reflejada de las muestras Mcmws.....	90
Anexo IV Gráficos de monitoreo temperatura de las muestras Mcmws.....	92



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Índice de figuras

Capítulo No. 2 Compuestos de matriz cerámica

- Figura 2.1 Empaquetamiento básicos que presentan las estructuras cristalinas..... 7
- Figura 2.2 Tipos de huecos que presentan las estructuras cristalinas, los huecos octaédricos (O) y los huecos tetraédricos (T)..... 8
- Figura 2.3 Representación esquemática de la estructura tipo espinela, donde A^{2+} es el ion divalente, B^{3+} es el ion trivalente y O^{2-} es el oxígeno..... 9
- Figura 2.4 Representación esquemática del sistema Al_2O_3 - MgO - CaO 11

Capítulo No. 3 Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas

- Figura 3.1 Representación esquemática de la onda senoidal (1 ciclo)..... 19
- Figura 3.2 Representación esquemática del espectro electromagnético..... 20
- Figura 3.3 Representación esquemática de la interacción entre los materiales y las microondas..... 21
- Figura 3.4 Representación esquemática de los mecanismos de polarización... 25

Capítulo No. 4 Desarrollo Experimental

- Figura 4.1 Representación esquemática del arreglo experimental de las muestras en los cnsos utilizados..... 35
- Figura 4.2 Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para el tratamiento con microondas..... 36

Capítulo No. 5 Resultados y Discusión

Figura 5.1 Representación grafica de la probabilidad normal de acuerdo con los efectos de las variables (X_1 : tiempo, X_2 : compactacion, X_3 : % en peso de CaO) e interacciones..... 41

Figura 5.2 Representación grafica del comportamiento de los factores a) X_1 : factor de tiempo, b) X_2 : factor de compactacion, c) X_3 : factor de % CaO en peso..... 43

Figura 5.3 Representación grafica de interacción entre las variables X_1 (tiempo), X_2 (compactacion) y X_3 (%CaO)..... 44

Figura 5.4 Patron de DRX de las muestras irradiadas por microondas a una potencia de 500 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos..... 47

Figura 5.5 Patron de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 600 watt por periodos de tiempo de 4 y 10 minutos..... 48

Figura 5.6 Patron de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 700 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos..... 49

Figura 5.7 Patron de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 800 watt por periodos de tiempo de 4 minutos..... 50

Figura 5.8 Gráficos de temperatura contra tiempo de diversas muestras irradiadas por microondas variando la potencia de 500 a 800 watt..... 51

Figura 5.9 Gráficos de tiempo contra potencia reflejada de las muestras 10 500 y 6-800 irradiadas por microondas.. 52

Figura 5.10 Imagen del MEB a 10000X de la muestra 4-800 en la region central..... 53

Figura 5.11 Imagen del MEB a 10000X de la muestra 4-800 en borde de la muestra (direccion radial)..... 54

Figura 5.12	Imágen del MEB a 20000X de la espinela obtenida de la muestra 4-800 con una microestructura típica de la espinela y un tamaño de grano de 1 a 3 μm	55
Figura 5.13	Difractograma de muestra tratada térmicamente a 1450 C por 96 horas.....	57
Figura 5.14	Imagen del MEB a 5000X de la muestra C-12 de la region central, tratada termicamente por el metodo convencional.....	58
Figura 5.15	Imagen del MEB a 5000X de la muestra C-12 del borde de la muestra (dirección radial) tratada térmicamente por el metodo convencional.....	59
Figura 5.16	Imagen de microscopia óptica de la muestra Mcmws-1 donde se observan porosidades pequeñas menores a 10 μm	62
Figura 5.17	Imágen de microscopia optica de la muestra Mcmwe-1 donde observamos grandes porosidades variando de 30 a 100 μm	63
Figura 5.18	Imágen del MEB de la muestra Mcmws 1 donde se observan la microestructura típica de MgAl_2O_4 con un tamaño de grano variando de 3 a 10 μm	64
Figura 5.19	Imagen del MEB de la muestra Mcmwe-1 donde se observa la microestructura típica de MgAl_2O_4 con un tamaño de grano variando de 3 a 10 μm	65
Figura 5.20	Análisis del EDX de la muestra Mcmwe 1 donde se aprecia la proporción de calcio presente de acuerdo al análisis puntual.....	66
Figura 5.21	Imágen de microscopía óptica de la muestra Mccs-1 donde se observa porosidades entre 10 y 20 μm	71
Figura 5.22	Imágen de microscopia optica de la muestra Mcce 1 donde se observa porosidades de tamaño menor a 10 μm	73
Figura 5.23	Imágen de MEB de la muestra Mcce-1 donde se observa dos tipos de morfología, un grano pequeño (MgAl_2O_4) de coloración gris y variando su tamaño de 1 a 5 μm y un grano mayor a 10 μm (aluminatos de calcio) de coloración clara.....	74

- Figura 5.24 Análisis de EDX de la muestra Mcce-1 donde se aprecia al lado izquierdo la presencia de los picos característicos de la Espinela, por lo tanto al lado izquierdo se aprecia los de aluminatos de calcio teniendo también la diferencia del tamaño de grano de la que fue tomado el análisis, el primero de ellos varía de 1 a 5 μm y el segundo es mayor a 10 μm , respectivamente..... 75
- Figura 5.25 Imagen de MEB de la muestra Mcce-3 donde se observan dos tipos de morfología, un grano pequeño (MgAl_2O_4) de coloración gris con tamaño de grano de 1 a 5 μm y un grano tipo aguja con tamaño de 10 μm , (aluminatos de calcio) de coloración clara..... 76
- Figura 5.26 Imagen de MEB de la muestra Mccs-3 donde se observa un tipo de morfología, el de tipo aguja de coloración gris (aluminatos de calcio) con tamaño de grano de 1 a 5 μm 77



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Índice de tablas

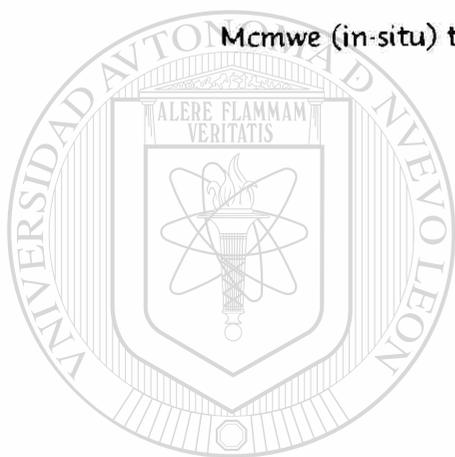
Capítulo No. 4 Desarrollo Experimental

Tabla 4.1	Tabla de variables para obtener el $MgAl_2O_4$ por microondas.....	32
Tabla 4.2	Tabla de analisis de diseño de diagnóstico segun las especificaciones de la tabla 4.1.....	33
Tabla 4.3	Descripcion de términos utilizado para nombrar las muestras realizadas.....	38
Tabla 4.4	Composiciones utilizadas en las pruebas con $MgAl_2O_4$ previamente sinterizado por microondas y convencionalmente.....	38
Tabla 4.5	Composiciones utilizadas en las pruebas partiendo de reactivos con porcentajes de Al_2O_3 del 10, 50 y 90% en peso.....	39

Capítulo No. 5 Resultados y Discusión

Tabla 5.1	Mezclas utilizadas para la calibración del difractometro de rayos x para el analisis semi-cuantitativo.....	46
Tabla 5.2	Analisis de EDAX de la muestra 4-800 (marcada con * en la micrografia de la figura 5.12).....	56
Tabla 5.3	Analisis de EDAX de la muestra C12 (marcada con * en la micrografa de la figura 5.14).....	58
Tabla 5.4	Comparativo entre las muestras Mcmws ($MgAl_2O_4$ pre sinterizado) y Mcmwe (in-situ) tratadas termicamente por microondas, donde MA: $MgAl_2O_4$, M: MgO , A: Al_2O_3 , C: CaO , E : energia absorbida, t: tiempo en alcanzar la temperatura maxima, T_m : temperatura maxima alcanzada, $\rho_{f_{na}}$: densidad final.....	61

Tabla 5.5	Comparativo de las propiedades: expansión térmica y microdureza Vickers entre las muestras Mcmws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mcmwe (in situ) tratadas térmicamente por microondas.....	68
Tabla 5.6	Expansión térmica reportada de cada fase presente en las muestras experimentales mencionadas anteriormente. ⁴¹	69
Tabla 5.7	Comparativo entre las muestras Mccs ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mcce (in-situ) tratadas térmicamente por microondas, donde MA: $MgAl_2O_4$, M: MgO, A: Al_2O_3 , C: CaO, ρ_{final} : densidad final.....	72
Tabla 5.8	Comparativo de las propiedades: expansión térmica y microdureza Vickers entre las muestras Mcmws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mcmwe (in-situ) tratadas térmicamente por microondas.....	78



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

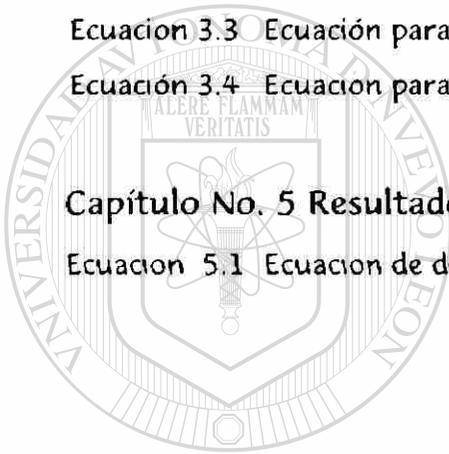
Índice de ecuaciones

Capítulo No. 3 Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas

Ecuación 3.1 Ecuación de onda senoidal.....	19
Ecuación 3.2 Ecuación que caracteriza a la permitividad de los materiales bajo el campo electromagnético.....	22
Ecuación 3.3 Ecuación para el desarrollo de la potencia disipada.....	24
Ecuación 3.4 Ecuación para la potencia disipada en un volumen V.....	26

Capítulo No. 5 Resultados y Discusión

Ecuación 5.1 Ecuación de desgaste de Archard.....	67
---	----



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Resumen

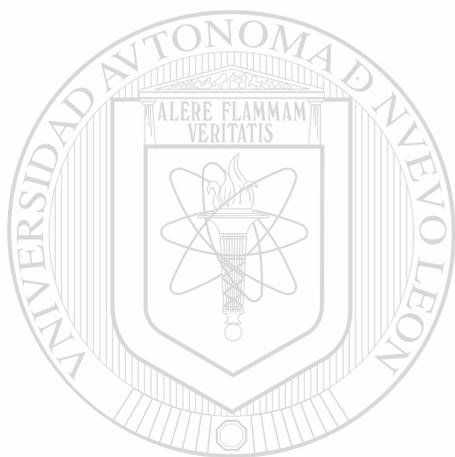
El presente trabajo presenta los resultados del estudio del efecto de la adición de óxido de calcio en la sinterización de un material compuesto de $MgAl_2O_4$ en matriz de Al_2O_3 procesado mediante dos vías de tratamiento térmico, por tecnología de microondas y por método convencional.

Para tal efecto se partió de un diseño de experimentos de diagnóstico, lo cual consistió en la manipulación de 3 variables las cuales son la compactación (MPa), el tiempo de residencia (min. ó hrs.) y el %CaO, encontrándose así las variables más óptimas para su desarrollo. Las cuales fueron la compactación y % CaO, siendo estos de 320 MPa y 1% CaO respectivamente.

Lo que nos lleva a la sinterización del material compuesto el cual para su procesamiento se dividió en dos etapas, siendo la primera etapa la de obtener la síntesis de $MgAl_2O_4$ para posteriormente mezclar con Al_2O_3 y así sinterizar el cerámico compuesto y la segunda etapa obtener el cerámico compuesto mediante tratamiento in-situ. Para ello los parámetros resultantes del diseño de diagnóstico fueron para microondas un tratamiento de 800watt/4.5min y para convencional de 1450°C/96hrs Dando como resultado de la primera etapa un 90% de $MgAl_2O_4$ sintetizado, para posteriormente desarrollar el material compuesto de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ con porcentajes de Al_2O_3 que varían desde un 10 a un 90% en peso.

Los materiales obtenidos de las etapas antes mencionadas, se caracterizaron por MEB, DR-X, TMA y microdureza Vickers.

Determinándose una morfología típica de la espinela y del aluminato de calcio en forma equiaxial debido al efecto de la adición del CaO, variando el tamaño de grano de 2-10 μ m por consecuencia del tratamiento térmico suministrado, observándose un mayor tamaño de grano en las muestras tratadas por método convencional que las muestras tratadas por microondas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Introducción

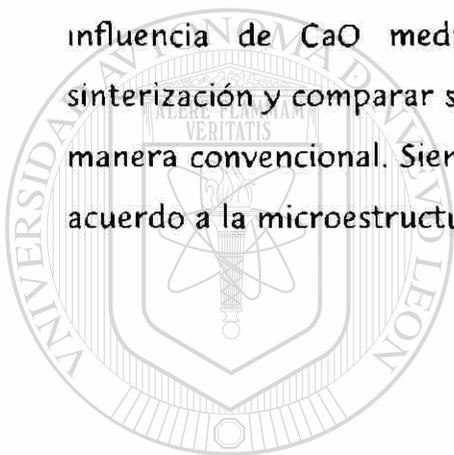
La gran mayoría de las personas, cuando escuchan hablar de compuestos de matriz cerámica, trae a la imaginación lo que es la alfarería, pisos, vajillas, etc. Pero a lo que realmente se refiere el término, es al de compuestos integrados por varios constituyentes con una aplicación específica, como por ejemplo, utilizarlo como material refractario en función del mejoramiento de ciertas propiedades físicas tales como la baja conductividad.

La industria cerámica requiere en la actualidad de nuevos avances tecnológicos en el área de proceso, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales cerámicos, en función de las necesidades de aplicación de cada industria, como en la industria cementera y siderúrgica; las cuales utilizan refractarios de espínela magnesia bajo condiciones de corrosión severas, por lo cual tienen la necesidad de nuevas composiciones de materiales que resistan una rápida degradación, para influir así en la disminución de costos de operación.

En este sentido, se han dedicado algunos investigadores del área cerámica a desarrollar nuevos procesos, utilizando fuentes alternas de energía como la radiación con microondas que disminuyan o anulen los defectos macroscópicos, ya que estas son la principal causa de degradación

de los materiales refractarios en operación. Dando como resultado el desarrollo de nuevas composiciones de materias primas con la finalidad de disminuir este tipo de defectos en la microestructura. A estos nuevos materiales se les conoce como cerámicas finas o avanzadas, las cuales se caracterizan porque parten de materias primas naturales o sintéticas de mayor pureza con el fin optimizar el proceso con técnicas más eficaces.

Lo anterior, permite plantear el objetivo de este trabajo, el cual consiste en la obtención de un material compuesto de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$, bajo la influencia de CaO mediante microondas como fuente alternativa de sinterización y comparar sus propiedades físicas con un material obtenido de manera convencional. Siendo la idea principal el evaluar sus propiedades de acuerdo a la microestructura obtenida con respecto a la línea de obtención.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Compuestos de matriz cerámica

2.1 Introducción

En el presente capítulo se revisarán las propiedades de los materiales compuestos y su procesamiento en función de la interacción estructura propiedades - procesamiento.

Para la obtención de materiales compuestos existen diversas vías de procesamiento. Por lo general, los procesos para materiales compuestos son similares a los utilizados para la producción de componentes cerámicos e implican un tratamiento térmico a temperaturas de entre 1000°C y 2000 C.¹¹

2.2 Materiales cerámicos

Un material cerámico se define como todo aquel producto sólido no metálico e inorgánico con enlaces iónico/covalente exceptuando a los

polímeros. Esta amplia definición incluye una gran diversidad de materiales, de los cuales podemos nombrar a los cerámicos tradicionales, tales como la alfarería, sanitarios, vajillas, tubos, ladrillos, refractarios, así como a los cerámicos avanzados tales como compuestos de matriz cerámica, polimérica, metálica entre otros.

Algunos materiales cerámicos tradicionales tienen la capacidad para resistir altas temperaturas y al ataque químico. Estas características se deben a los fuertes enlaces que mantienen los átomos constituyentes de las estructuras cerámicas firmemente unidos en condiciones de equilibrio.^[2,3]

De acuerdo a la tecnología utilizada en su procesamiento, los cerámicos se pueden obtener por diferentes formas, ya sea polvos finos, monolíticos, fibras entre otros. Pueden ser monocristalinos o policristalinos, dependiendo de las transformaciones que experimentan durante su procesamiento a temperaturas altas con lo que se obtienen buenas propiedades mecánicas, térmicas y/o eléctricas, las cuales dependen de los aspectos termodinámicos de enlace y adhesión.^[3]

Los materiales cerámicos, tienen un ordenamiento cristalino entre los átomos de la estructura. Los factores que afectan este ordenamiento son:

- * **Enlace iónico.** El número de enlaces iónicos necesarios en un compuesto cerámico que determina el número de vecinos mas cercanos a un átomo dado.
- * **Radio iónico.** La relación de radios iónicos del anión y el catión afecta también el número de coordinación.
- * **Intersticios.** Solo se ocupan el número de posiciones intersticiales que se requieren para satisfacer el balance de las cargas iónicas.

De acuerdo a los arreglos atómicos que se pueden presentar hay dos tipos de empaquetamiento:

ecc (empaquetamiento cubico compacto)

* ehc (empaquetamiento hexagonal compacto)

como se muestra en el figura 2.1

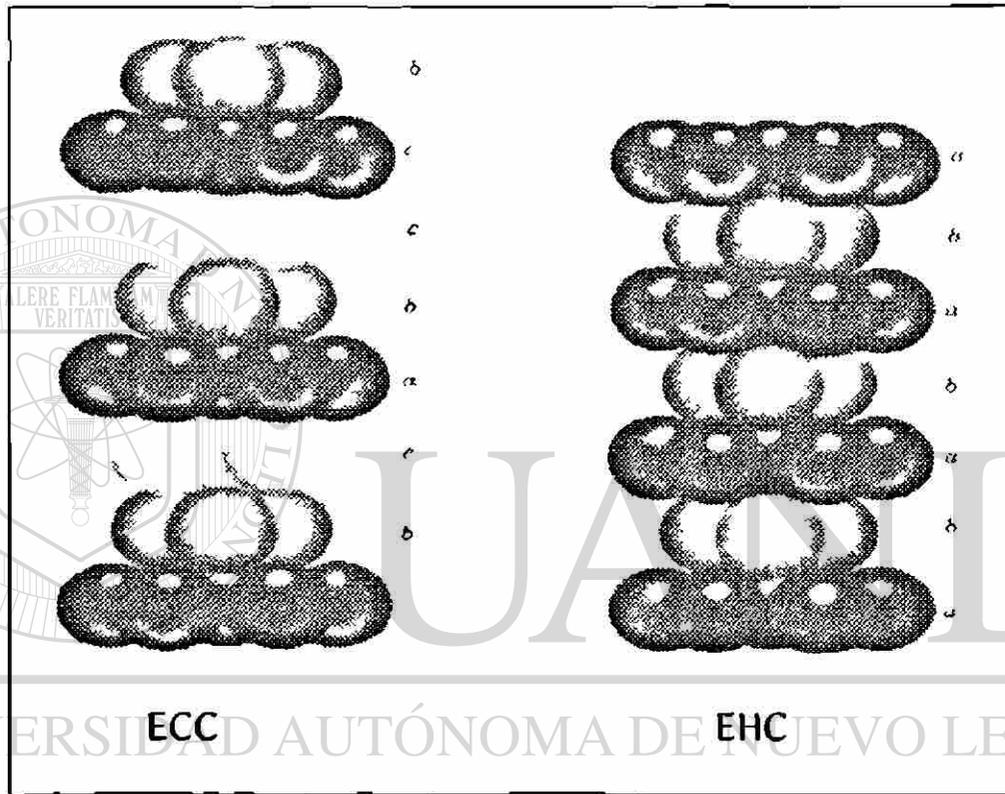


Figura 2.1 Empaquetamiento básicos que presentan las estructuras cristalinas.

Dentro de los cuales hay espacios que existen entre los átomos donde se pueden colocar otros átomos, y son clasificados como:

huecos octaédricos

huecos tetraédricos

como se muestra en el figura 2.2

Basándose en lo anteriormente mencionado el ordenamiento atómico o iónico depende de los sitios intersticiales ocupados. Para ello, se presentan tres estructuras de óxidos mixtos importantes: espinela AB_2O_4 , perovskita ABO_3 , e ilmenita. En este caso nos enfocaremos a la espinela de alúmina magnesia ($MgAl_2O_4$).^[4,5]

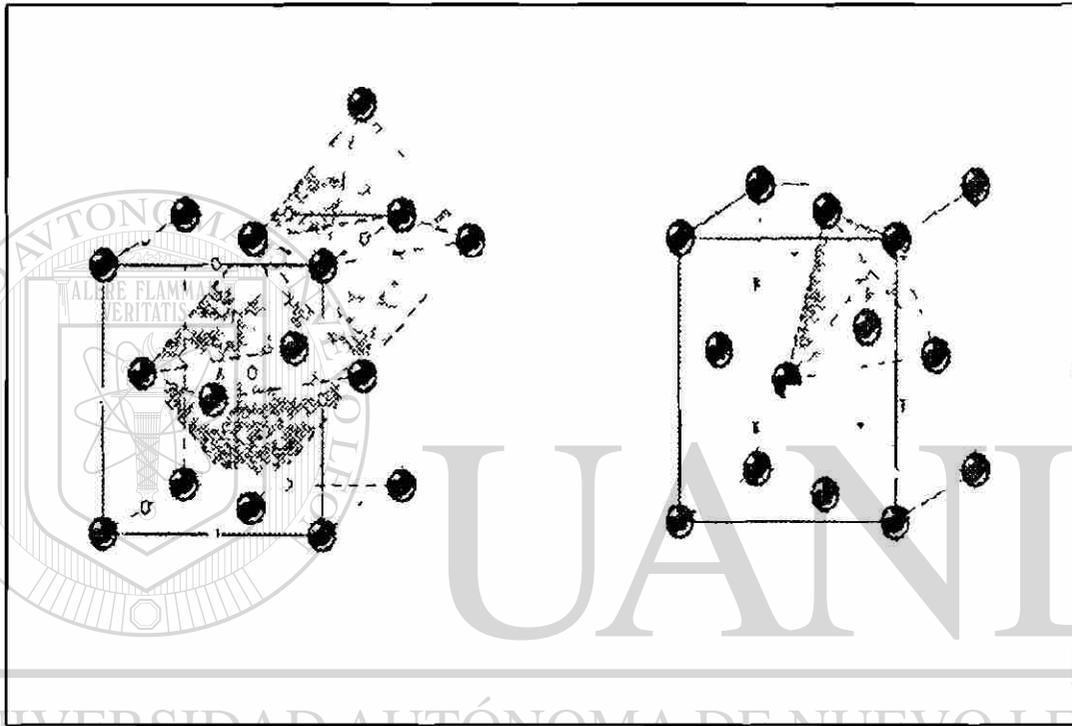


Figura 2.2 Tipos de huecos que presentan las estructuras cristalinas, los huecos octaédricos (O) y los huecos tetraédricos (T).

2.2.1 Estructura tipo espinela

La estructura espinela de magnesio aluminio tiene la fórmula general $MgAl_2O_4$, la cual se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones O^{2-} , en el que el ion Mg^{2+} ocupa un octavo de los huecos tetraédricos y los Al^{3+} ocupa la mitad de los huecos octaédricos. Ver figura 2.3

La espínela alúmina-magnesia, es un material muy utilizado en la industria siderúrgica y cementera, en el área de los refractarios, debido a sus altas propiedades refractarias. °

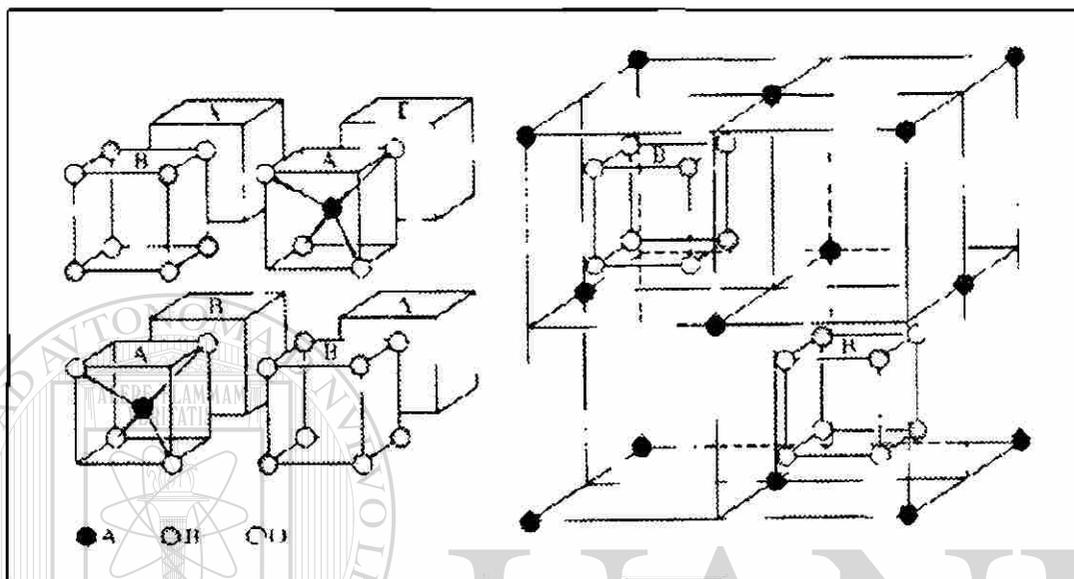


Figura 2.3 Representación esquemática de la estructura tipo espínela, donde A es el ion divalente, B³⁺ es el ion trivalente y O²⁻ es el oxígeno.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.2.2 Sistema Al₂O₃ - MgO - CaO

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Este sistema es importante en el campo de la catálisis, en la resistencia a la corrosión, en el refinamiento de aceros y en refractarios.^[6]

En la figura 2.4 se presenta el diagrama de fases del sistema Al₂O₃-MgO-CaO, donde observamos una temperatura alta de fusión cerca de 2830°C entre CaO-MgO, y temperatura baja de fusión de 1330°C entre CaO-Al₂O₃. La fase MgAl₂O₄ tiene una composición molar de 1:1 Al₂O₃:MgO con un porcentaje en peso de 71% de Al₂O₃ y 29 % de MgO. Esta fase es utilizada

en refractarios de alta alúmina para disminuir la velocidad de corrosión y choque térmico. Así también, se observa en el diagrama de fases anterior, una amplia gama de composiciones muy variadas, donde se puede obtener la espínela con composiciones diferentes a la estequiométrica.^[7 8]

2.3 Materiales compuestos

También llamados cerámicos avanzados, o conocidos como cerámicos compuestos, estructurales, finos o técnicos, poseen buenas propiedades en aplicaciones que requieren de alta resistencia mecánica, al choque térmico, al desgaste y a la deformación.

Estos materiales se producen cuando dos materiales se unen para dar una estructura policristalina y obtener una combinación de propiedades diferentes a las de sus materiales originales. Pueden ser metal-metal, metal-cerámica, metal-polímero, cerámica-polímero, cerámica-cerámica, o polímero-polímero. Este tipo de materiales, pueden seleccionarse para proporcionar combinaciones de rigidez, resistencia, dureza, conductividad y estabilidad a temperatura alta y corrosión.

2.3.1 Clasificación de materiales compuestos

Los constituyentes de un material compuesto son generalmente de dos o más fases; una fase discontinua embebida en una fase continua. La fase discontinua es llamada refuerzo y la fase continua es la matriz. La fase de refuerzo y la matriz combinan sus propiedades para formar lo que se conoce como material compuesto o compósito.^[1 1]

De acuerdo a la matriz constituyente los materiales compuestos se pueden clasificar en:

- Compuestos de matriz polimérica (PMC)
- * Compuestos de matriz metálica (MMC)
- * Compuestos de matriz cerámica (CMC)

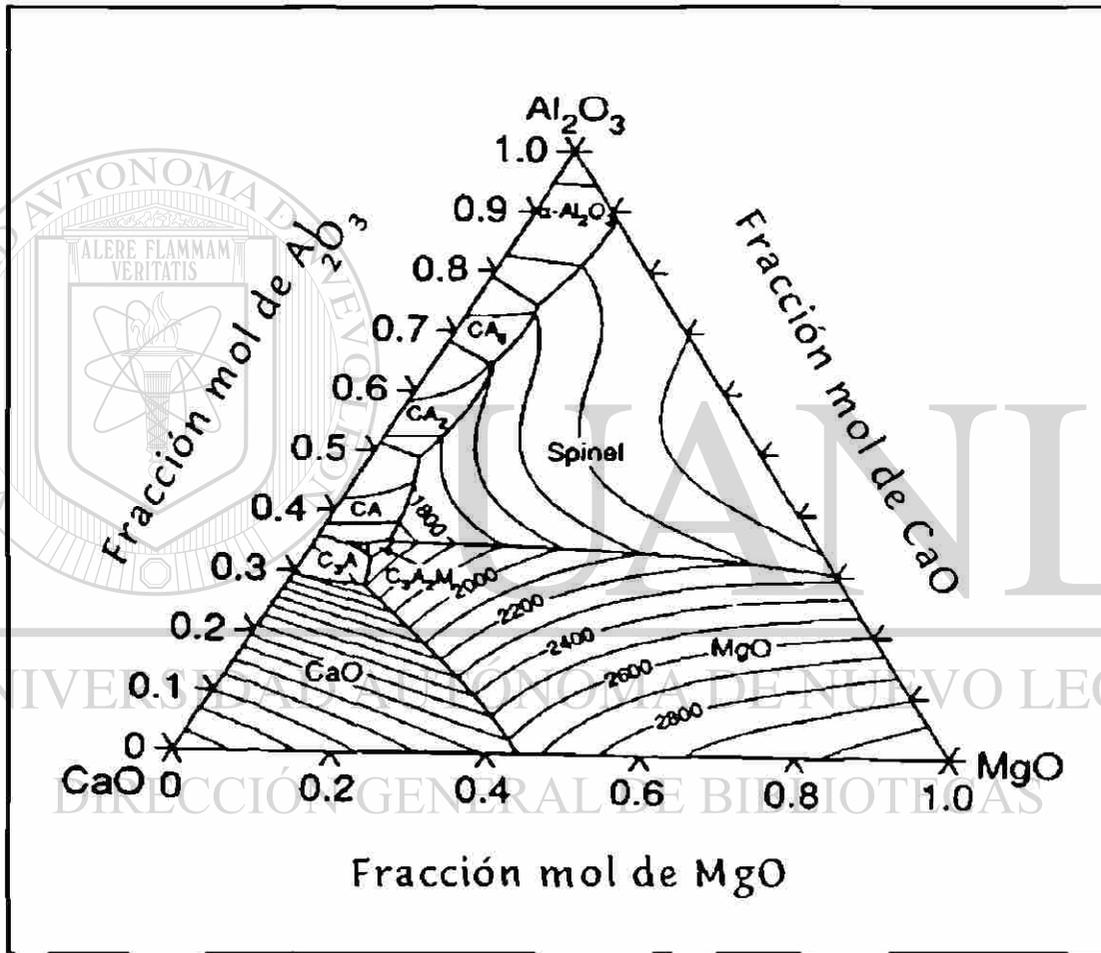


Figura 2.4 Representación esquemática del sistema Al_2O_3 -MgO-CaO

El desempeño del compuesto depende de la relación fisicoquímica, de la matriz de refuerzo y de la interface. Según el tipo de refuerzo se dividen en las siguientes categorías:

* Fibras de refuerzo

Barras policristalinas de cerámica con un diámetro menor a $250\mu\text{m}$ y una longitud menor a 10 veces el diámetro. Que pueden ser continuas o discontinuas.

* Partículas de refuerzo:

* Partículas dispersas

Polvo disperso en la matriz la cual tiene una variedad de morfologías.

* Whiskers:

Cristales simples que tienen un diámetro entre 0.5 a $2\mu\text{m}$ resistentes a altas temperaturas.

* Plaquetas:

Cerámicos cristalinos con dimensiones variadas. Que van desde 0.5 a $5\mu\text{m}$ de espesor con un diámetro desde 20 a $70\mu\text{m}$.

Estos materiales de refuerzo se pueden clasificar de acuerdo a su microestructura, la materia prima utilizada, la rapidez de procesamiento, el tratamiento térmico, etc.

Los materiales cerámicos compuestos (CMC) incluyen a la alúmina y cerámicos relacionados (cordierita, mulita, etc.), cerámicos reforzados en una fase dúctil y/o rígida, cerámicos base silicio, cerámicos estabilizados entre otros.

Hay dos tipos de CMC's:

Compuestos con bajo porcentaje en volumen de partículas, whiskers, plaquetas o fibras cortas (15-30%). Cuyo procesamiento puede ser similar al de la cerámica tradicional.

- * Compuestos con un alto porcentaje en volumen de fibras continuas (40-50%).

Los CMC's disminuyen la fragilidad de los cerámicos ya que contienen una fase que refuerza ayudando a limitar la generación y/o propagación de fracturas. La matriz de refuerzo es el componente crítico de la microestructura que controla las propiedades de un CMC. Una matriz fuerte con una alta energía de enlace no es deseable porque no logra disipar la energía de la propagación de la fractura ignorando la fase de refuerzo.¹¹¹

Para producir estos compuestos, el refuerzo de relleno se sitúa en el camino de la reacción a una temperatura apropiada, de modo que los refuerzos quedan capturados en la matriz en desarrollo, y el crecimiento es tal que los componentes son elaborados hasta su forma final o casi final, evitando cualquier imperfección en la microestructura ya que este sirve de punto iniciador de grietas, que pueden fracturar la pieza ante un impacto, incluso ocasionado por fuerzas moderadas.

2.3.2 Procesamiento de materiales cerámicos compuestos

Para el desarrollo de este tipo de materiales se requiere de un buen control del procesamiento, porque de ello dependerán las propiedades del mismo. Por lo cual, se han desarrollado diferentes líneas de procesamiento, de acuerdo a las características y propiedades deseadas del producto final. Así, en la década de los 70's comienzan aparecer en la industria siderúrgica y cementera el empleo de cerámicos compuestos de formulación compleja, especialmente de $MgAl_2O_4$ y $MgO \cdot MgAl_2O_4$, remplazando a los de dolomita para el revestimiento de la línea de escoria en hornos de arco eléctrico y de cemento.

Los compuestos de MgO $MgAl_2O_4$ han sido producidos por 2 tipos de agregados en el procesamiento:

- * 1^a. generación: Agregados de Al_2O_3 en forma de granos finos y medianos durante el tratamiento termico.
- * 2^a. generación: Agregando espinela pre sinterizada en forma de grano grueso antes del tratamiento térmico [6, 12]

El proceso de estos materiales cerámicos compuestos se fundamenta en la tecnología de polvos con una alta calidad (alta pureza inicial), distribución uniforme de partículas y un proceso controlado.

Para ello, existen diversas rutas para la obtención de un material cerámico compuesto que estén de acuerdo a las propiedades y características del producto deseado. Las cuales se fundamentan en mezclas de polvos finos, de alta pureza química, homogeneidad y amplia distribución de tamaño de partícula. La pureza de la materia prima y las condiciones térmicas a las que fueron sometidos, determinan las características del producto final y la granulometría determina en la mayoría de los casos las propiedades finales del material. Los materiales de refuerzo, generalmente se producen en whiskers, fibras continuas o discontinuas, etc. Durante el procesamiento la firmeza del refuerzo se mantiene. La degradación dentro del refuerzo surge del crecimiento de grano por el movimiento mecánico de las partículas durante el tratamiento térmico a temperatura elevada.

En la etapa de la homogeneización para el procesamiento de partículas, whiskers, fibras cortas, etc. se tiende a lograr una alta uniformidad y densidad de los mismos. Generalmente se tiene la necesidad de remover el

límite de esfuerzo de las impurezas en el pre-procesamiento del refuerzo y de la matriz.^[11]

Ahora bien, existen 2 categorías para consolidar la pieza cerámica, las cuales son:

- * **Seco:** En las que se encuentra en mayor cantidad la porción de polvos inorgánicos.
- * **Húmedo:** Los polvos inorgánicos se encuentran en un solvente acuoso, polimérico u orgánico.

Utilizando en el proceso de conformado de técnicas que en su gran mayoría son:

- * Prensado en seco y frío
- * Extrusión
- * Modelado por inyección

Pero para llevar a cabo estos procesos se deben de controlar varios parámetros con el fin de alcanzar un empaquetamiento óptimo y así llegar a un procesamiento adecuado. Los factores principales a controlar son:

- * tamaño de partícula
- * distribución de tamaño de partícula
- * grado de aglomeración o dispersión
- * modo de flujo de polvo dentro de la herramienta de compactación
- * ciclo del tiempo al momento de la compactación ^[13]

La consolidación final es acompañada por el proceso de sinterización que puede llevarse a cabo aplicando o no, presión al sistema. Los aspectos

críticos en etapas de sinterización son el de tener un buen control en el proceso de densificación, en el reordenamiento de partículas y poros, así como en el crecimiento de grano. Los mecanismos de transporte que más suceden durante el sinterizado son:

- * de superficie
de límites de grano
- * difusión en fase vapor
- * viscosidad
- * flujo plástico.

Por consiguiente, la sinterización compleja está en función del crecimiento de grano y del radio del poro, donde los factores que contribuyen para ello son el empaquetamiento heterogéneo, los gradientes de temperatura y el esfuerzo interno generado.

Algunos métodos de sinterización son:

- * Sinterización bajo presión
- * Prensado en caliente
- * Prensado isostático en caliente
- * Sinterizado por plasma
- * Sinterizado por microondas.
- * Compactación dinámica
- * Métodos de infiltración ³⁾

Pero, algunas veces surgen desventajas independientes de los procesamientos, como por ejemplo en algunos casos el compuesto tiende a expandirse en las tres direcciones y por ello a tomar propiedades anisotrópicas no deseadas del producto, esto ocurre cuando se lleva a cabo una reacción

con HP (prensado en caliente unidimensional). Por lo que el prensado isostático en caliente es el más utilizado debido a su potencialidad para crear formas diversas de producto y con propiedades isotrópicas. Así también, el prensado en caliente de polvos sólidos y refuerzos remanentes es muy común en CMC's.³¹

Ahora bien, el sinterizado por microondas presenta varias ventajas, tales como la reducción en el tiempo de sinterización, el incremento de la uniformidad del material y del calentamiento. En este sentido, Palaiyh David y colaboradores en 1989, relacionaron la importancia de este proceso de sinterización en el campo de los materiales cerámicos, ya que demostraron que la energía electromagnética puede utilizarse eficientemente en el calentamiento de materiales cerámicos alcanzando temperaturas elevadas de hasta 2000°C y reduciendo en gran medida el costo de producción para CMC's. Otra de las ventajas, es que al utilizar esta fuente de energía se reduce el tiempo de síntesis de los materiales a procesar.^(13, 14)

Procesamiento de materiales cerámicos mediante microondas

3.1 Introducción

En los últimos años, la utilización de métodos no convencionales para el procesamiento de materiales cerámicos, se ha visto incrementado en su desarrollo con la incorporación del uso de las microondas para este fin. En un principio, este tipo de procesamiento, se asoció a procesos de secado de materiales, donde se mostró como un excelente método para la obtención de materiales con ciertas características específicas. En el presente capítulo se

revisará los principios básicos de las interacciones entre la microonda y las materias primas para interpretar los fenómenos de calentamiento.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.2 Tecnología de las microondas

Las microondas es una forma de energía electromagnética que se caracteriza por campos eléctricos y magnéticos comúnmente perpendiculares entre sí.

El espectro de energía electromagnética, en la que se encuentra las microondas, es caracterizado por la propagación de ondas senoidales (figura 3.1), en las cuales hay 4 propiedades básicas importantes que son:

- ✳ **Velocidad.** Induce a todas las ondas electromagneticas en el espacio libre y es de 299 275 m/s
- ✳ **Amplitud de la onda (E).** Es la distancia vertical de la línea media de la onda a la cresta o valle. Dada por la ecuación 3.1 de onda senoidal

$$y(t) = E \sin(\theta t) \quad \text{Ec.3.1}$$

donde E: Amplitud de onda dada en voltaje o en ampers

- ✳ **Frecuencia.** Es el número de ciclos que da la onda senoidal en un periodo de tiempo, si el periodo de tiempo es de 1 seg. se asigna como la unidad Hertz (Hz).

Longitud de onda. Es la medición de que tan lejos puede viajar la onda en un periodo de tiempo o en un ciclo completo.

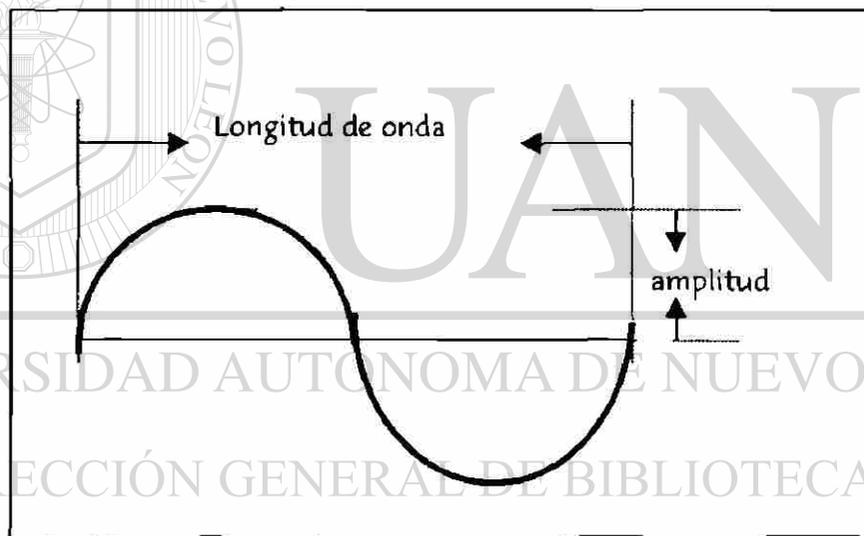


Figura 3.1 Representación esquemática de la onda senoidal (1 ciclo).

Las microondas se localizan dentro el espectro electromagneticico entre una frecuencia de 300MHz y 300GHz, que corresponde a longitudes de onda que varia desde 1 milímetro hasta 1 metro como se puede observar en la figura 3.2 ⁵¹

Los diversos grupos de materiales tienen un comportamiento diferente ante el campo de microondas.¹⁴ La interacción de éste con la materia, se encuentra ampliamente dominado por el mecanismo de absorción dieléctrica, por lo que se debe a las interacciones entre las moléculas dipolares.

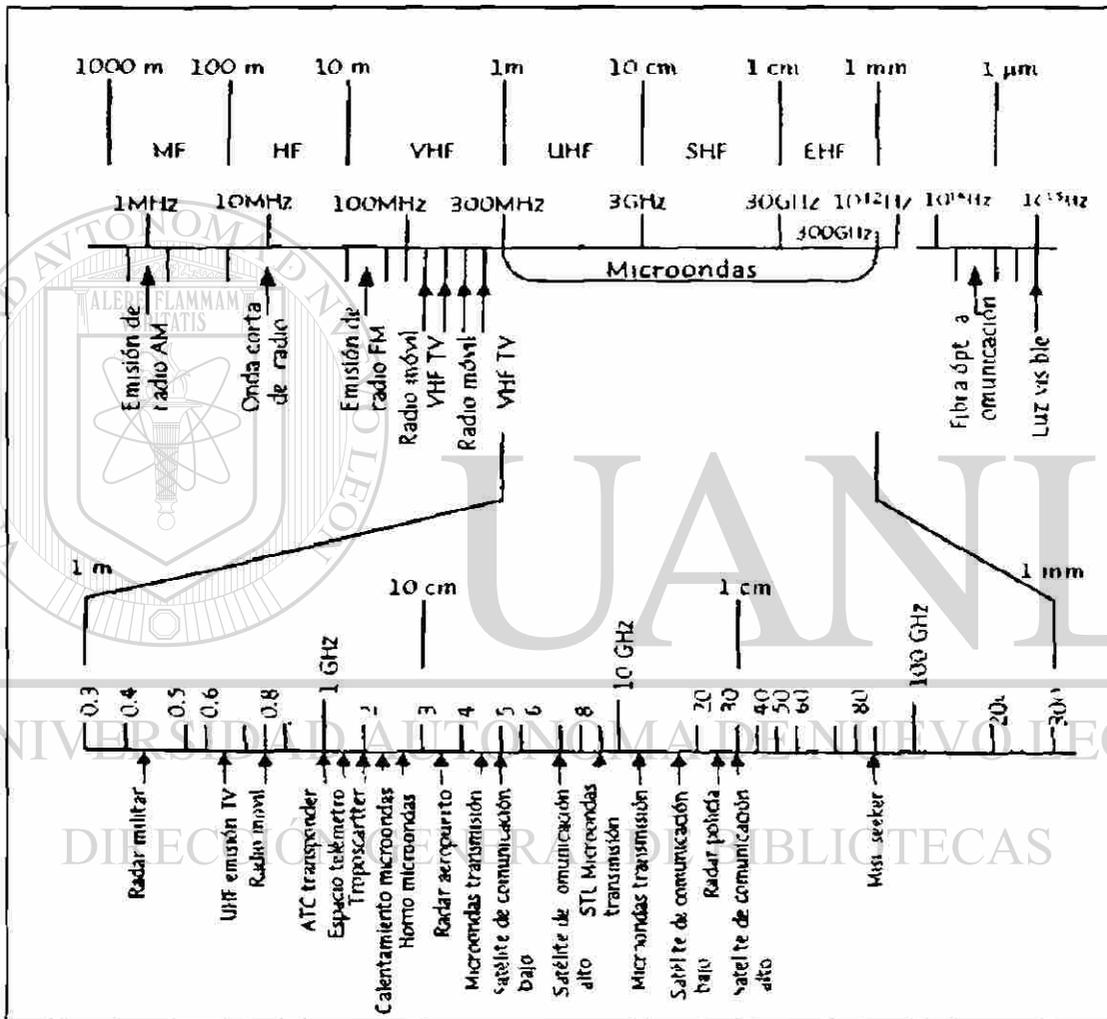


Figura 3.2 Representación esquemática del espectro electromagnético

Algunos de los materiales son eléctricamente aislantes, contienen moléculas ya sea polares o iónicas, como por ejemplo materiales poliméricos, madera, soluciones acuosas, los cuales se adecuan en diversas condiciones

para absorber la energía de las microondas, llegando a calentarse. Otros materiales aislantes, como vidrio o cerámicas, no interactúan con las microondas, es decir, éstas los atraviesan sin pérdida de energía ni calentamiento, de tal forma que dichos materiales se consideran transparentes a ellas. Esta consideración es válida a partir de temperatura ambiente para este tipo de materiales, sin embargo no lo es para todas las temperaturas. En cambio los metales, que presentan electrones muy móviles, están en condiciones de reflejar completamente este tipo de energía electromagnética. Ver figura 3.3

Los materiales que tienen una interacción con la energía de la microondas son los compuestos polares (agua), iónicos, o conductores (carbón o grafito). Pero es posible transformar a los materiales transparentes en buenos absorbedores, para que de acuerdo con las variaciones de propiedades dieléctricas, alcance una temperatura elevada dando como resultado la posible absorción.

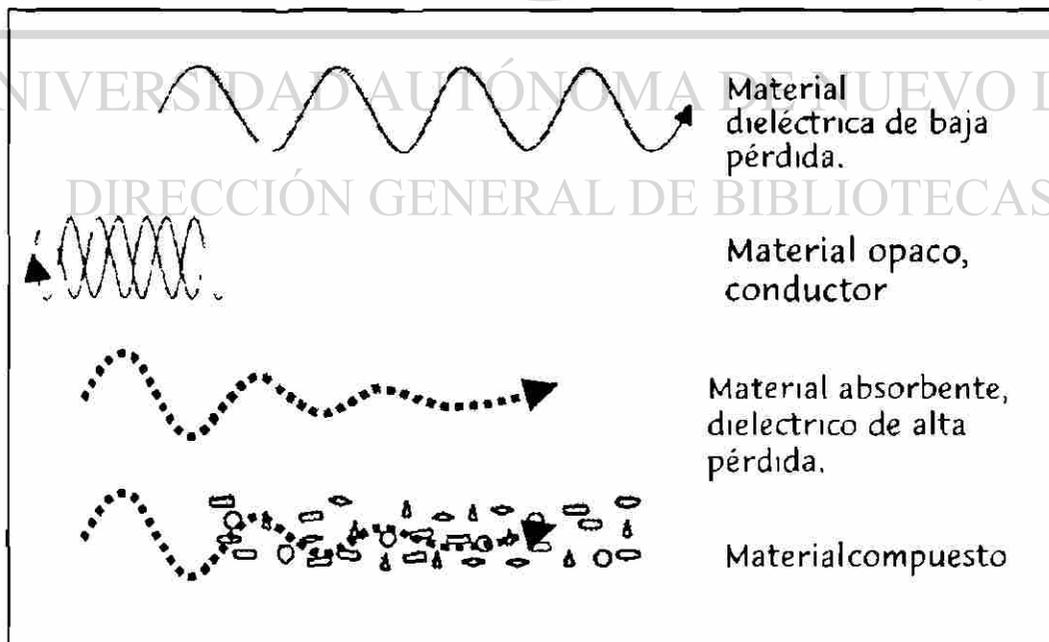


Figura 3.3 Representación esquemática de la interacción entre los materiales y las microondas

Esta temperatura puede alcanzarse disponiendo de materiales receptores a temperatura ambiente, como por ejemplo, la alúmina, el carburo de silicio, el grafito, entre otros, los cuales son muy receptivos a las microondas y al calentarse rápidamente ceden el calor al material cerámico transparente, que se activa y comienza absorber. ^[14,17]

Para que las velocidades de calentamiento y las temperaturas máximas puedan alcanzarse se va a depender de los siguientes parámetros:

- * tipo de material
- * calor específico del material
- * permeabilidad térmica del material
- * conductividad térmica
- * constante dieléctrica del material
- * frecuencia de onda
- * campo dieléctrico del interior del material

Por ello, el estudio de la interacción del campo con los materiales se fundamenta por las ecuaciones de Maxwell's de electromagnetismo y por las de transferencia de calor, donde todas las propiedades térmicas, eléctricas y magnéticas son normalmente dependientes de la temperatura.⁷ La respuesta de estos materiales al campo electromagnético es caracterizada por la permitividad del material, según la ecuación 3.2:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r (\kappa' - i\kappa'') \quad \text{Ec.3.2}$$

Donde ϵ_0 : Permitividad relativa del espacio libre, 8.86×10^{-12} F/m

ϵ_r : Constante dielectrica del material

- κ' : Constante dieléctrica, es una medición de la polarizabilidad del material, es decir, la habilidad de dipolos y cargas a responder a un campo eléctrico.
- κ'' : Factor de pérdida, es una medición adimensional en el cual el movimiento de las cargas y dipolos extraen de manera irreversible energía de los campos electromagnéticos y la disipa en forma de calor en el material.¹²

3.3 Principios de calentamiento por microondas

El fenómeno que comprende la interacción de las microondas con la materia, es llamado polarización, el cual consiste en la respuesta de las moléculas polares (que se encuentran dentro de materiales receptivos), a una distribución de las cargas y al movimiento rotacional, creando así fricción intermolecular. La energía generada por este movimiento molecular es el causante del calentamiento.¹⁶

La interacción del campo eléctrico con el material dieléctrico origina el cambio de orientación de la carga en la partícula, este movimiento de las cargas, induce a los dipolos a que respondan al campo eléctrico aplicado. Este fenómeno de polarización es dado por varias formas (Ver figura 3.4):

* Polarización electrónica:

Se presenta cuando hay un desplazamiento de electrones alrededor del núcleo.

Polarización iónica:

Ocurre cuando se desplazan los iones combinando la interacción entre ellos.

* Polarización de orientación:

Se presenta cuando en el material hay alternancia de dos dipolos permanentes ya existentes, antes de ser aplicado el campo eléctrico, que tienden alinearse al ser expuestos a un campo eléctrico.

Polarización por cargas espaciales:

Se da cuando las cargas en un material heterogeneo se encuentran atrapadas en un cuerpo, es decir, en las interfaces de dicho cuerpo.^{18]}

3.3.1 Calentamiento volumétrico

En los sistemas convencionales, el calor se transfiere de la superficie del material hacia el interior transmitiéndose por conducción térmica, ocurriendo en ocasiones otras formas de transporte de calor como convección y/o radiación. Sin embargo, por microondas se produce un efecto de calentamiento volumétrico, es decir, generado directamente dentro del material, donde todas las moléculas están en acción al mismo tiempo. Esto hace que los gradientes de temperatura sean uniformes.^{9 -}

Este tipo de calentamiento se desarrolla en materiales dieléctricos polares debido a la disipación de energía a una escala microscópica, donde la potencia disipada es proporcional a la potencia electromagnética penetrada en un volumen dado. El desarrollo de la potencia disipada puede ser expresado en la ecuación 3.3 como:

$$P = 2 \pi f \epsilon \epsilon' \tan \delta E \quad \text{Ec. 3.3}$$

- donde f : frecuencia de Hertz
 E : Amplitud del campo eléctrico en Volts/m
 ϵ : Permitividad relativa del espacio libre, 8.86×10^{-12} F/m
 ϵ' : Constante dieléctrica del material
 $\tan \delta$: La tangente de pérdida
 P_d : potencia disipada en watt

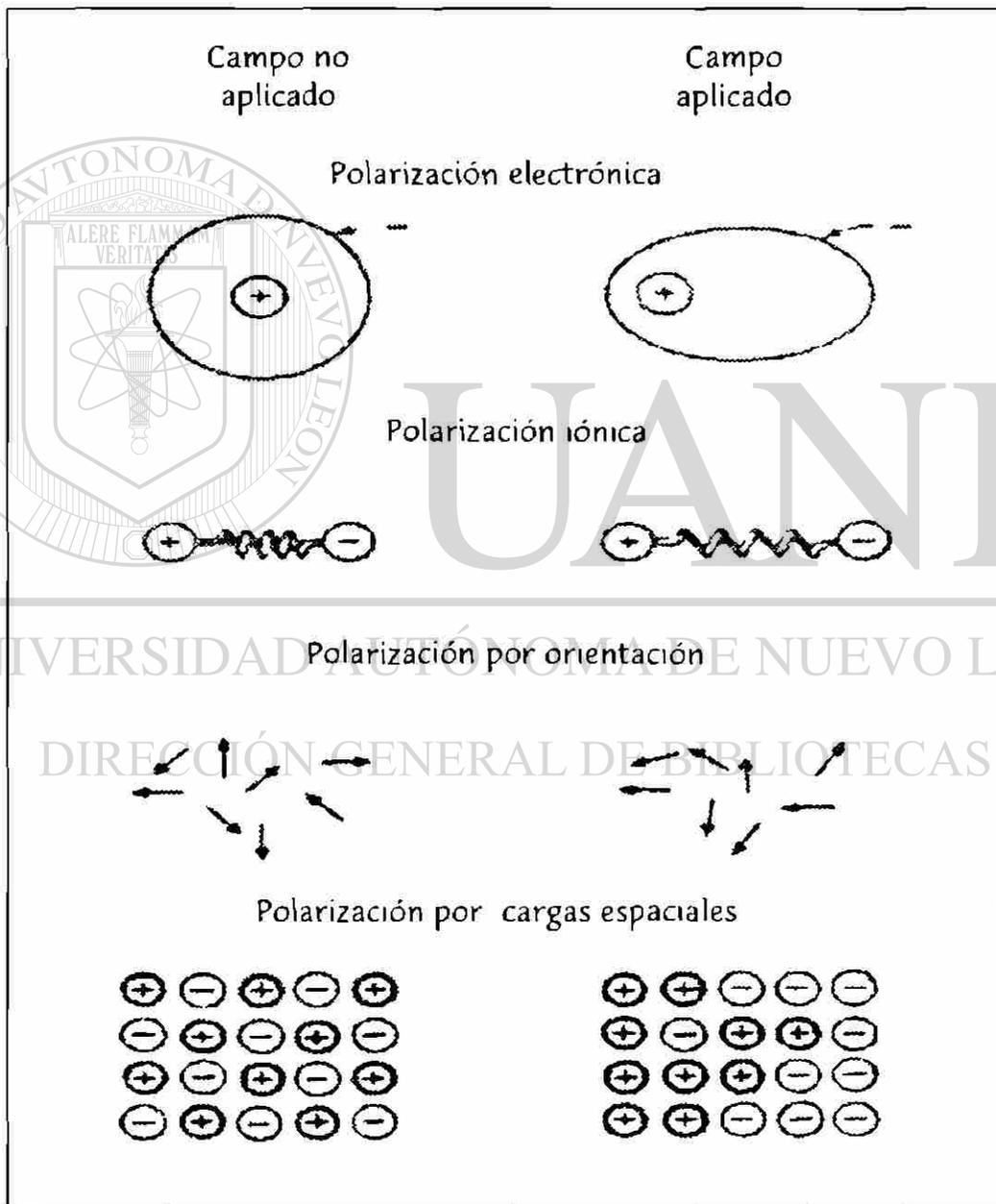


Figura 3.4 Representación esquemática de los mecanismos de polarización.

Como se muestra en la ecuación anterior, la potencia absorbida varía linealmente con la frecuencia, la constante dieléctrica y con el cuadrado del campo eléctrico. De estas, la propiedad más importante en el procesamiento es la tangente de pérdida ($\tan \delta$), que indica la habilidad del material a convertirse en material absorbente. - 2

Sin embargo, modificando la frecuencia es posible obtener una elevación de la temperatura más rápida que en calentamiento convencional. Cuando un material se expone a radiaciones por microondas, el campo penetra hasta una profundidad dada, de acuerdo a la frecuencia y a sus propiedades dieléctricas. Las pérdidas dieléctricas dan lugar a la generación de calor proporcional a ϵ_r'' , parte imaginaria de la constante dieléctrica. La potencia que se disipa en cierto volumen V del material está dada por la ecuación 3.4 :

$$P_1 = \frac{1}{2} \epsilon \omega \int_V \epsilon_r'' |E|^2 dV = 27.8 \times 10^{12} f \int_V \epsilon_r'' |E|^2 dV \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde f : frecuencia de Hertz

E : amplitud del campo eléctrico en volts/m

ϵ : $\epsilon_0 \epsilon_r$, permitividad relativa del material

P : potencia disipada en watt

De la ecuación anterior se observa que la potencia disipada es proporcional a la frecuencia, así que entre más elevada sea la frecuencia más elevada será la potencia. El calentamiento proviene del comportamiento de ϵ_r'' como una función de la frecuencia, por lo que el valor de ϵ_r'' aumenta en virtud de la dispersión dipolar. Esto nos muestra que el aumento de la potencia que se disipa en la frecuencia de microondas puede ser muy sustancial. - La potencia disipada del material determina la elevación de la

temperatura en cualquier punto. Donde se pueden generar los puntos calientes debido a la dependencia de la temperatura con respecto a las propiedades del material.

Dependiendo de estas propiedades dieléctricas en un material pueden ocurrir diferentes fenómenos:

- Rapidez de calentamiento
- * Calentamiento uniforme
- * Generación de puntos calientes
- No hay un calentamiento total

3.3.2 Regulación de la temperatura

Para la mayoría de los procesos de sinterización de materiales cerámicos se requiere de una alta temperatura, así como de un historial térmico equivalente a través del material y dependiendo de las propiedades a alcanzar se dará una velocidad de calentamiento. Ahora bien, para llegar a una uniformidad de temperatura hay que pasar por varios problemas:

- La baja absorción de microondas que caracteriza a muchos cerámicos a temperatura ambiente por lo que muestran dificultad para calentarse en un inicio.
- * Inestabilidad térmica al presentarse el corrimiento térmico (thermal runaway). Ocurre generalmente en materiales cerámicos como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , β alumina.

Los gradientes térmicos presentados durante el calentamiento volumétrico que no pueden llevar a una uniformidad de temperatura⁴.

Debido a lo anterior, el calentamiento va a depender de una constante crítica con bajas propiedades dieléctricas, las cuales se combinan con la temperatura. - La velocidad de absorción de la energía de microondas se refiere a la absorptividad térmica que usualmente se incrementa con la temperatura, que cuando no se tiene un control adecuado, da como resultado el fenómeno llamado corrimiento térmico (thermal runaway).⁷

Los puntos calientes (hot spot) se originan por un diferencial térmico, debido a las anomalías de temperatura y a impurezas del material, que generan alta absorptividad térmica.

3.4 Aplicación de microondas para la sinterización de materiales cerámicos compuestos

Hay estudios relacionados con las microondas como fuente de energía para diversos procesos, pero en el área de ingeniería de materiales cerámicos se enfocan principalmente al proceso de sinterizado, el cual se debe a la baja profundidad de penetración de la onda en este tipo de materiales.

Relacionando la importancia del proceso de microondas en el campo de los materiales cerámicos, en 1989, Palayh David y colaboradores consideraron que la energía electromagnética puede utilizarse eficientemente en el calentamiento de materiales cerámicos alcanzando temperaturas elevadas de hasta 2000°C, reduciendo en gran medida el costo de producción para este tipo de materiales. Una de las ventajas al utilizar este método es el corto tiempo de síntesis de los materiales a procesar.

Lo que lleva en la década de los 90, a Aliouat Mohamed y colaboradores⁴, a mostrar la factibilidad de sintetizar óxidos con

estructuras de empaquetamiento cerrado, para ello sinterizan óxidos tipo espinela como LiFe_5O_8 , MgAl_2O_4 , entre otros; observando que la potencia absorbida incrementa rápidamente generando un comportamiento de corrimiento térmico y mostrando así un decrecimiento de la potencia reflejada.

Observando el efecto que podría tener el proceso de difusión en óxidos cerámicos, Mark A. y colaboradores⁴⁵, en 1991, realizaron investigaciones en los que observaron que los procesos cinéticos pueden ser acelerados en óxidos cerámicos durante el calentamiento, debido a que los tiempos en la evolución de la microestructura durante la sinterización de compuestos cerámicos de α y β , son más cortos que los requeridos en los convencionales. Años más tarde, observando estos comportamientos de los materiales cerámicos frente a la energía de microondas, en 1997, I. Gomez y colaboradores⁴⁶⁻⁴⁷, realizaron un estudio de sinterización de la espinela utilizando un auxiliar de calentamiento, siendo este el grafito, observaron que al calentar estos materiales ocurría un calentamiento volumétrico, aunque al contacto con el ambiente aparentaba que era el centro el que estaba siendo calentado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Originando así más investigaciones al respecto e aboradas en 1999 una de ellas realizada por Salazar R. Selene, utilizando grafito como elemento de calentamiento, este estudio se basó en la producción de la espinela observando la influencia del mismo en la alumina presente, en la espinela formada y en la absorción de la energía, observando que la producción de la espinela se puede obtener usando una mezcla en porcentajes en peso de 55% Al_2O_3 y 45% MgO , con una pequeña cantidad de grafito de 0.5 gr. Teniendo como antecedentes la influencia del grafito, Valdés N. Zarel realizó otro estudio, sobre la comparación de la espinela

alúmina-magnesia producida mediante microondas contra el procesado convencionalmente, observando que no hay efecto del contenido de formación de la espinela al utilizar ambos métodos de tratamiento térmico. - En si, los estudios de procesamiento de la espinela $MgAl_2O_4$ con microondas, se han realizado con el uso de un horno de microondas casero, el cual carece de los controles técnicos necesarios para concluir sobre la influencia de algún mecanismo físico para el procesamiento de este material cerámico.

Ahora bien, desde el punto de vista convencional y teniendo como base lo anterior, se realizaron estudios sobre la sinterización de espinela bajo la influencia de CaO, observando la necesidad de agregar un 6.7% en peso del CaO para reducir la temperatura de sinterización de $1800^{\circ}C$ a $1400^{\circ}C$. - .
Tiempo después Chen-Feng Chan y colaboradores¹ realizaron investigaciones sobre la resistencia en caliente de $MgAl_2O_4$ fundidas en un rango de temperaturas de $1000^{\circ}C$ a $1500^{\circ}C$, observando que los módulos de ruptura de estos materiales, los cuales contenían un 20% en peso de $MgAl_2O_4$ y un 1.36 2.04% en peso de CaO incrementaban con el aumento del CaO para temperaturas de $1300^{\circ}C$ a $1500^{\circ}C$, pero era constante en el rango de temperaturas de $1000^{\circ}C$ a $1300^{\circ}C$.

Por lo que resulta interesante el estudiar el efecto del CaO en las propiedades de la espinela en matriz de alumina producida por microondas y compararlo con el procesado convencionalmente, lo cual es el objetivo fundamental del presente trabajo. Siendo los objetivos específicos el sinterizar el $MgAl_2O_4$ con morfología de grano acicular, identificar por difracción de Rayos X las fases obtenidas, sinterizar el $MgAl_2O_4$ Al₂O₃, caracterizar el tamaño y forma de partícula de la fase principal y la secundaria así como medir las propiedades termo mecánicas y microdureza.

Desarrollo Experimental

4.1 Introducción

En el presente trabajo se sintetizó el material $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ mediante 2 rutas de tratamiento térmico, las cuales son:

- * Por microondas
- * Por método convencional

Para el desarrollo de la metodología, se partió de un diseño de experimentos de diagnóstico encontrando las variables más óptimas para su desarrollo. Siendo las variables de mayor efecto, la compactación (320MPa) y el % CaO (1%P). Lo que nos lleva a la síntesis de $MgAl_2O_4$, donde los parámetros de energía de las muestras tratadas con microondas fueron 800w/4.5min de potencia y para las muestras tratadas por método convencional fueron de 1450°C/96hrs. Posteriormente, se desarrolló un material compuesto de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ con porcentajes de Al_2O_3 que varían desde un 10 a un 90%.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electronica de Barrido (MEB), Análisis Termo Mecánico (TMA) y Microdureza Vickers.

4.2 Diseño de Experimentos de diagnóstico.

Para procesar la mezcla de MgO, Al₂O₃, CaO se planteó un diseño de experimentos de diagnóstico del tipo 2ⁿ, para determinar las variables a controlar y las condiciones a las que se realizará el experimento. Permittiéndonos, esto el comparar las pruebas realizadas por microondas y convencional. (Ver tablas 4.1 y 4.2).

Tabla 4.1 Tabla de variables para obtener el MgAl₂O₄ por microondas

Tratamiento térmico	Microondas		Convencional	
	Bajo -	alto +	Bajo -	alto +
Compactación (MPa)	160	640	160	640
Tiempo (min*, hrs´)	5*	10*	48´	96´
% CaO (% P)	1	10	1	10

De acuerdo a los resultados, se realizaron posteriormente una serie de ensayos para obtener un material compuesto de espinela y alumina. En el metodo convencional se utiliza una temperatura de 1450 C por un tiempo de 96 horas y para microondas a una potencia de 500 a 800 watt por tiempos de 4.5 min.

Tabla 4.2 Tabla de análisis de diseño de diagnóstico según las especificaciones de la tabla 4.1

Variables a controlar

Número Experimento.	X ₁ Tiempo (min.)	X ₂ Comp. (MPa)	X ₃ % CaO (% P)	Arreglo experimental
1	-	-	-	1
2	+	-	-	6
3	-	+	-	4
4	+	+	-	8
5	-	-	+	5
6	+	-	+	3
7	-	+	+	7
8	+	+	+	2

4.3 Síntesis de MgAl₂O₄

De acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño de experimentos de diagnóstico, los cuales se discutirán en el siguiente capítulo, se determinaron

las condiciones experimentales óptimas para obtener el MgAl₂O₄, los cuales se explican a continuación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las proporciones de las mezclas preparadas en relación estequiométrica de porcenta e en peso de 28.71:70.29:1 de MgO:Al O :CaO respectivamente se homogenizaron en un mortero de agata, agregando acetona y moliendo hasta la evaporación total de la acetona, donde los óx do de magnesio y calcio fueron obtenidos mediante la calcinación previa de sus carbonatos respectivos a 900 C por 1 hora, dejando un porcentaje residual de carbonatos del 10% en peso.

Posteriormente se compactaron proporciones de 0.95 + 0.2 gr de mezcla en una prensa hidráulica (Marca Imperial Press, Modelo 2000-94-456) siendo la carga aplicada uniaxial, bajo una presión de 300MPa por un tiempo de relajación de 5 minutos. Las muestras se dividieron en dos secciones para posteriormente ser tratadas térmicamente por microondas y método convencional.

4.3.1 Síntesis de $MgAl_2O_4$ por microondas

Algunos autores reportan que el MgO no es un buen absorbedor de radiación de microondas por lo que se necesita un auxiliar de absorción de esta radiación para que inicie el calentamiento⁴, por ello, a las pastillas se les colocó sobre un lecho de carbón grafito de 0.05gr y fueron cubiertas con la misma cantidad de grafito, con la finalidad de llevar a cabo el calentamiento por conducción, hasta llevarlos a una temperatura en la cual cambie su comportamiento a la radiación de las microondas. Las muestras se colocaron en crisoles de alta alumina (ver figura 4.1) cuyas dimensiones son de 0.82 cm de alto, 3.25 cm de ancho y 3.5 cm de largo y un peso de 27 gr.

Estas fueron aisladas con fibra cerámica para disminuir las pérdidas de calor de la muestra hacia el exterior. Posteriormente fueron colocadas dentro de la cavidad del equipo de microondas (ver figura 4.2) aplicándose una potencia de 800watt/4.5min, el cual cuenta con una cavidad cúbica de 25.4 cm de lado, una fuente de microondas de 2.45GHz con regulador de potencia de hasta 3000 watt (marca Ger ing, modelo GL119), una guía de onda tipo WR284, así como una serie de dispositivos para monitorear la energía suministrada hacia la muestra y además un software para capturar

este tipo de datos. Se monitoreó la temperatura a través de un pirometro optico (marca Omega, modelo OS3708).

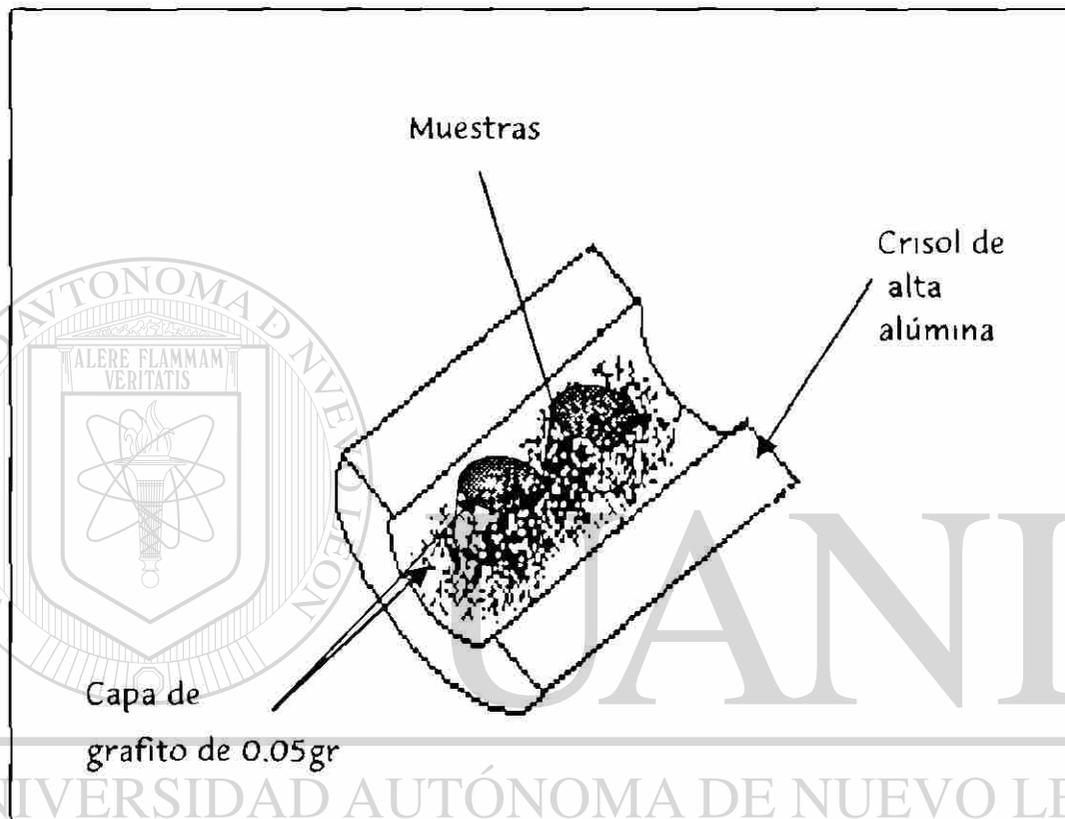


Figura 4.1 Representación esquemática del arreglo experimental de las muestras en los crisoles utilizados.

De los datos de potencia reflejada y transmitida arrojados por la experimentación del tratamiento termico se determinó la cantidad de energía absorbida por las muestras.

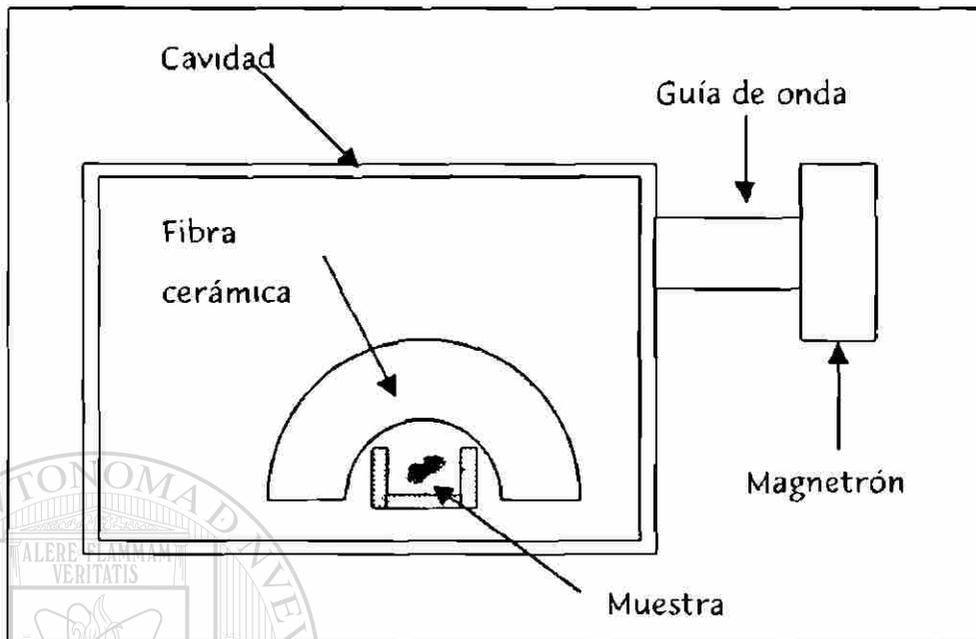


Figura 4.2 Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para el tratamiento con microondas.

4.3.2 Síntesis de $MgAl_2O_4$ por método convencional

La segunda sección de las muestras compactadas se colocó en crisoles de alta alúmina dentro de una mufla eléctrica (Marca Carboline, modelo RHF/17) a temperatura de $1450^{\circ}C$ por un periodo de tiempo de 96 horas.

Las muestras ya procesadas se les realizó un análisis de fases mineralógico por difracción de rayos x, usando un difractómetro de rayos X (Marca Siemens, modelo D5000 con una radiación de $CuK\alpha$ y una longitud de onda de 1.5418\AA), en ángulos de barrido de 5 a 90° , así como un análisis de morfología y tamaño de grano obtenido por microscopía electrónica de barrido (MEB) de alto vacío (Marca Jeol, modelo 5900 LB, con sonda de

micro analisis Oxford) y de bajo vacio (Marca Phillips, modelo XL 30, con analisis elemental por EDAX).

Para los analisis en el microscopio de alto vacio, las pastillas fueron recubiertas con oro para hacer la muestra mas conductora, mediante el siguiente procedimiento:

En un portamuestras, se cubrió con una cinta de aluminio, de doble cara y sobre esta se adherió la muestra, donde se le colocó una pequeña capa de oro por deposición iónica en vacio, una vez recubiertas las muestras con oro, se introdujeron a la camara de vacio del MEB en la cual permaneció a vacio durante 10 minutos y despues se realizó el análisis microestructural para ver la morfologia de las distintas fases presentes.

4.4 Sinterización de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$

El $MgAl_2O_4$ previamente sintetizado, se molio (Molino marca Rocklabs) por un periodo de tiempo de 3 minutos obteniéndose polvos menores a 75 micras. Identificando cada una de las muestras de acuerdo a la concentración de alúmina y al tratamiento térmico suministrado. Para obtener las ceramicas compuestas de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$. Ver tabla 4.3

Tabla 4.3 Descripción de terminos utilizado para nombrar las muestras realizadas.

Nombre de la muestra	Descripción de terminos
Mcmws	Material compuesto, tratado térmicamente por microondas con $MgAl_2O_4$ previamente sinterizada
Mcmwe	Material compuesto, tratado térmicamente por microondas con un exceso de Al_2O_3 .
Mccs	Material compuesto, tratado térmicamente por el metodo convencional con $MgAl_2O_4$ previamente sinterizada.
Mcce	Material compuesto, tratado térmicamente por el metodo convencional con un exceso de Al_2O_3 .

El número siguiente, después del nombre (1,3,5) describe los porcentajes de $MgAl_2O_4$ en proporciones de porcentajes en peso de 90, 50, 10 respectivamente, con respecto a la Al_2O_3 . Para procesar la mezcla de $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 se partieron de proporciones mencionadas en la tabla 4.4 y 4.5, de acuerdo con la norma ASTM C 1286 ⁴¹

Tabla 4.4 Composiciones utilizadas en las pruebas con $MgAl_2O_4$ previamente sinterizado por microondas y convencionalmente

Nombre de la muestra	Proporción en % Peso		Descripción del tratamiento térmico
	% $MgAl_2O_4$	% Al_2O_3	
Mcmws1	90	10	$MgAl_2O_4$ sinterizado por microondas.
Mcmws3	50	50	$MgAl_2O_4$ sinterizado por microondas.
Mcmws5	10	90	$MgAl_2O_4$ sinterizado por microondas.
Mccs1	90	10	$MgAl_2O_4$ sinterizado convencionalmente
Mccs3	50	50	$MgAl_2O_4$ sinterizado convencionalmente
Mccs5	10	90	$MgAl_2O_4$ sinterizado convencionalmente

Se prepararon compactos de $0.95 + 0.2$ gr de las mezclas, utilizando las mismas condiciones que para obtener el $MgAl_2O_4$. Posteriormente se les dieron tratamientos termicos de 800watt/4.5min. (microondas) y 1450 C/72hrs (convencional).

Tabla 4.5 Composiciones utilizadas en las pruebas partiendo de reactivos con porcentajes de Al_2O_3 del 10, 50 y 90% en peso.

Nombre de la muestra	Proporción en % Peso			Descripción del tratamiento térmico
	% MgO	% CaO	% Al_2O_3	
Mcmwe1	25.8	0.9	73.3	Microondas
Mcmwe3	14.4	0.5	85.1	Microondas
Mcmwe5	2.9	0.1	97	Microondas
Mcce1	25.8	0.9	73.3	Convencional
Mcce3	14.4	0.5	85.1	Convencional
Mcce5	2.9	0.1	97	Convencional

Finalmente, se caracterizó el material compuesto por difracción de rayos X para observar las fases presentes, por microscopia electronica de barrido para determinar la morfología de las fases presentes y el tamaño de grano de las mismas, también se les realizó un análisis termo mecánico de acuerdo a la norma ASTM 832¹ para analizar el comportamiento mecánico con respecto a la temperatura y microdurezas Vickers de acuerdo a la norma ASTM E-831.⁴

Resultados

Y

Discusión

5.1 Introducción

En el presente capítulo se revisará y discutirá los resultados obtenidos del análisis del diseño de experimentos de diagnóstico, así como los obtenidos en la sinterización de cerámicas compuestas de $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 , en función de la caracterización por difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica y determinación de microdureza Vickers, efectuada en las muestras tratadas.

5.2 Síntesis del $MgAl_2O_4$

En trabajos anteriores se ha realizado la comparación entre los procesos térmicos utilizando energía de microondas y el convencional en la síntesis del $MgAl_2O_4$, llegando a la conclusión de que la utilización de microondas para el procesamiento de materiales presenta ventajas solo cuando los perfiles térmicos generados son diferentes a los que se obtienen por métodos convencionales.

5.2.1 Análisis del diseño de experimentos de diagnóstico

Para llevar a cabo la determinación de la variable que tuvo mayor efecto de acuerdo con el diseño de experimentos de diagnóstico planteado en el capítulo 4, se realizó un análisis de probabilidad normal. La figura 5.1 nos presenta el gráfico de probabilidad normal del efecto de los parametros observados en el porcentaje de $MgAlO_4$ alcanzado, observando el nivel de la interacción entre los factores de compactación y % CaO como punto sobresaliente, lo que indica que este es la variable de mayor efecto.

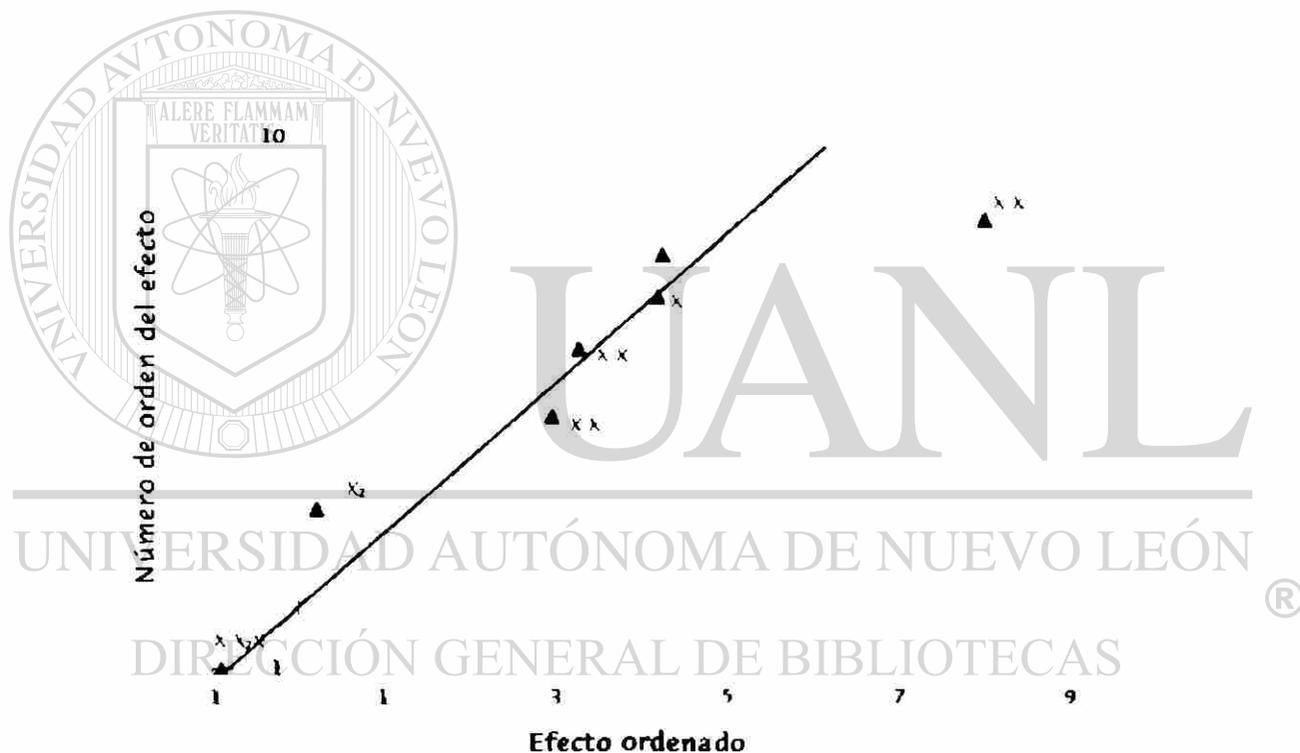


Figura 5.1 Representacion grafica de la probabilidad normal de acuerdo con los efectos de las variables (X_1 : tiempo, X_2 : compactación, X_3 : % en peso de CaO) e interacciones.

Sin embargo, sera conveniente analizar el comportamiento individual de cada variable y las interacciones entre cada una de ellas, como se muestra

en las figuras 5.2 y 5.3, para observar el efecto de un factor dependiente del comportamiento de los demás factores

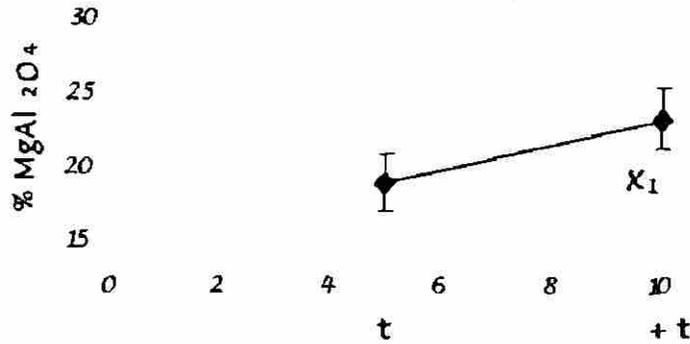
Analizando la figura 5.2 se observa una pendiente de casi cero del factor de compactación el cual no tiene un efecto significativo en la obtención de la $MgAl_2O_4$, ocurriendo un efecto contrario en los factores de tiempo y % CaO en peso de los cuales se observa una muy marcada pendiente positiva conforme van en aumento los dos factores antes mencionados. Observando la figura 5.3 que presentan los gráficos de interacción entre las variables X_1 (tiempo), X_2 (compactación), X_3 (%CaO) señalando que hay una falta de interacción del tiempo con respecto a la compactación y al contrario entre la interacción de la compactación y el %CaO donde sí aparece un marcado efecto entre ellas.

Por lo tanto, lo anterior denota la dependencia de la compactación en función del % CaO en peso, debido a ello se procedió a la realización de experimentos con mezclas de 17% CaO en peso y una compactación intermedia de 320 MPa, para evaluar el efecto intermedio entre estas dos variables.

5.2.2 Síntesis por microondas

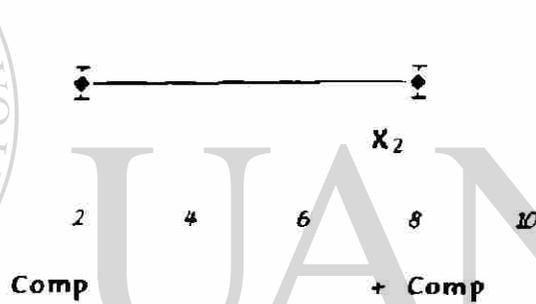
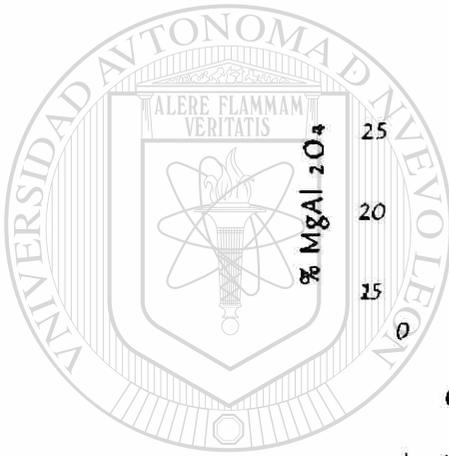
De acuerdo al resultado del diseño de experimentos de diagnóstico las muestras fueron expuestas a irradiación por microondas a potencias de 500, 600, 700 y 800 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos. Estas muestras experimentales fueron analizadas mediante difracción de rayos X para confirmar la formación del producto, $MgAl_2O_4$.

Efecto del Tiempo



a) X : factor de tiempo

Efecto de la compactación



b) X : factor de compactación

Efecto de % CaO



c) X : factor de % CaO en peso

Figura 5.2 Representación grafica del comportamiento de los factores a) X : factor de tiempo, b) X : factor de compactación y c) X : factor de % CaO en peso.

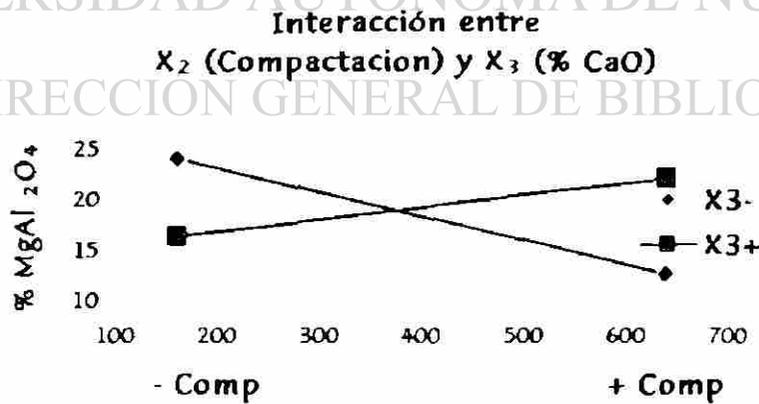
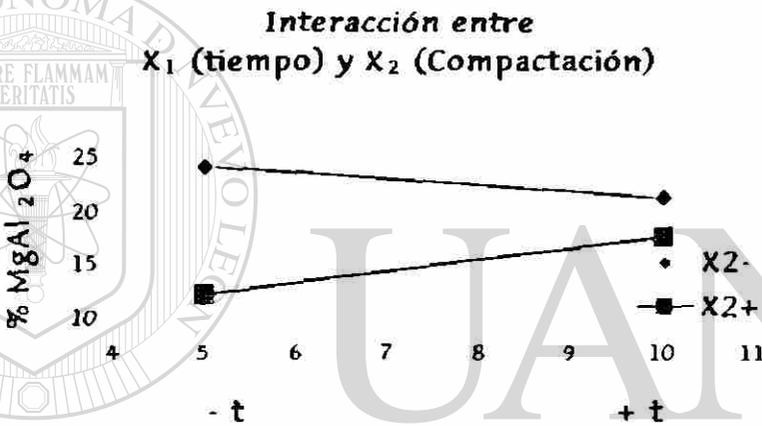
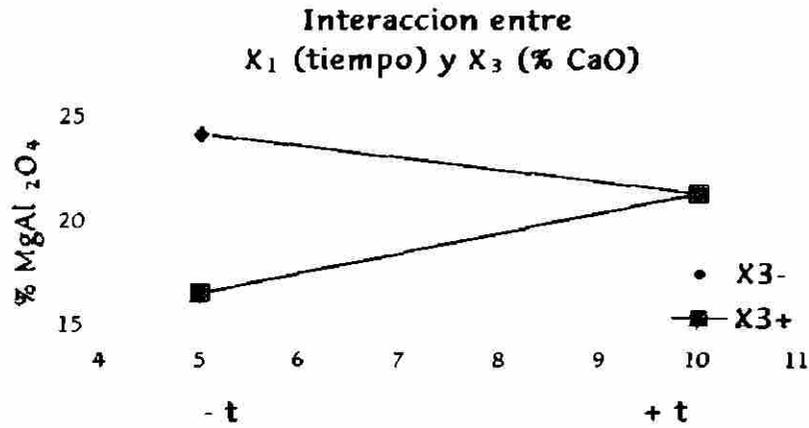


Figura 5.3 Representación gráfica de interacción entre las variables X₁ (tiempo), X₂ (compactación) y X₃ (%CaO)

Para conocer la relación de $MgAl_2O_4$ obtenido se realizó un análisis semi-cuantitativo, donde se tiene que contar al menos con un 5% en peso de alguna de las fases a ser detectadas para poder establecer una relación de tamaño de pico/composición que permita determinar la proporción de cada uno de los componentes de la mezcla.

Entonces se debe contar con varios componentes dentro de la muestra para realizar el análisis, por ello es necesario realizar una calibración que permita determinar la relación entre las intensidades de los picos y la composición real. Esta calibración se realiza para cada tipo de mezcla específica de 2 o más componentes. Por tanto, todos los componentes deben de estar presentes, en este caso deben de estar presentes la alúmina, óxido de calcio, magnesita, y espinela $MgAl_2O_4$, por lo que hay la necesidad de determinar las relaciones de intensidad para dicho sistema.¹⁴

Al llevarse a cabo la calibración de los cuatro componentes de la mezcla, se necesita evaluar varias mezclas con diferentes composiciones, utilizando los componentes antes mencionados. Pero también hay la necesidad de utilizar componentes puros, en este caso la de los principales compuestos, para tener una referencia de la composición de $MgAl_2O_4$. Teniendo los compuestos puros para la calibración del análisis semi-cuantitativo, se prepararon diferentes mezclas como se puede apreciar en la tabla 5.1, las cuales se analizaron dando una aceptable calibración.

Tabla 5.1 Mezclas utilizadas para la calibración del difractómetro de rayos x para el análisis semi-cuantitativo

Mezcla	% Al ₂ O ₃ (%P)	% MgO (%P)	% CaO (%P)	% MgAl ₂ O ₄ (%P)
M ₁	5.8	35.7	23.5	35.4
M	13.4	39.8	11.3	35.5
M ₃	27.1	29.2	9.14	34.5
M ₄	35.1	17.8	9.1	37.9
M ₅	39.4	13.3	11.8	35.5
M	37.3	39.5	9.9	13.3
M ₇	44.3	36.2	10.4	9.1

Ahora bien, al llevar a cabo el análisis de las muestras irradiadas a 500 watt de potencia, observando el resultado de la relación pico/composición, se puede apreciar la ausencia de los picos del patrón de difracción de rayos X correspondientes al producto deseado (MgAl₂O₄), figura 5.4, presentando en todo el intervalo de tiempo analizado (2 a 10 minutos) la presencia de las fases de inicio: Al₂O₃, CaO y MgO. Lo que nos indica que la cantidad de energía suministrada no es la suficiente para que ocurra la transformación de fase esperada.

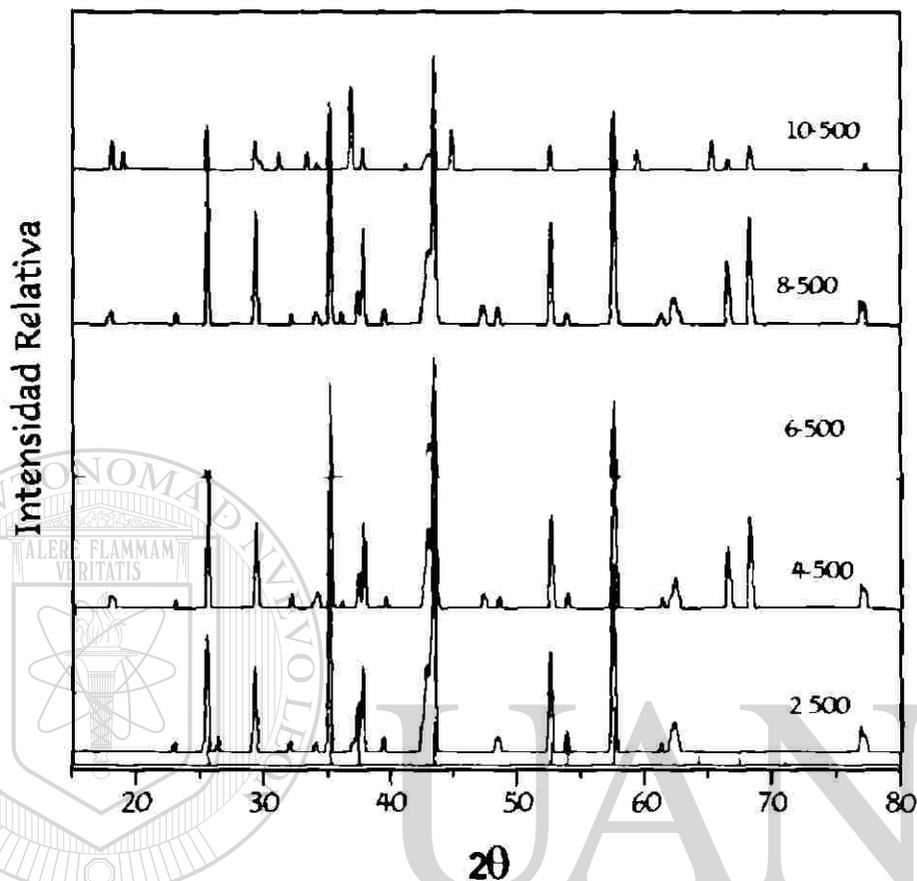


Figura 5.4 Patrón de DRX de las muestras irradiadas por microondas a una potencia de 500 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos.

La figura 5.5 presenta los difractogramas de una de las muestras irradiadas a 600 watt de potencia por periodos de tiempo de 4 y 10 minutos, y se observa que comienza aparecer la fase $MgAl_2O_4$ en un 20 % en peso lo que indica que según la literatura, la energía absorbida (60.3 KJ) por la muestra, fue la suficiente para transformar las propiedades dieléctricas de la Al_2O_3 , ya que ésta presenta un comportamiento de no absorción a temperaturas bajas pero cambia sus propiedades a partir de los 600°C donde aumenta considerablemente la absorción a la irradiación de las microondas,

evento que no presenta el MgO ni el CaO ya que estos se mantienen sin absorber dicha irradiación en el mismo rango de temperatura ⁶. Una vez generado este comportamiento de calentamiento se provoca la difusión del O, mencionado anteriormente en el capítulo 3, y así generar el calor suficiente para que a través de una transferencia de calor por conducción se realice la transformación al producto a $MgAl_2O_4$.

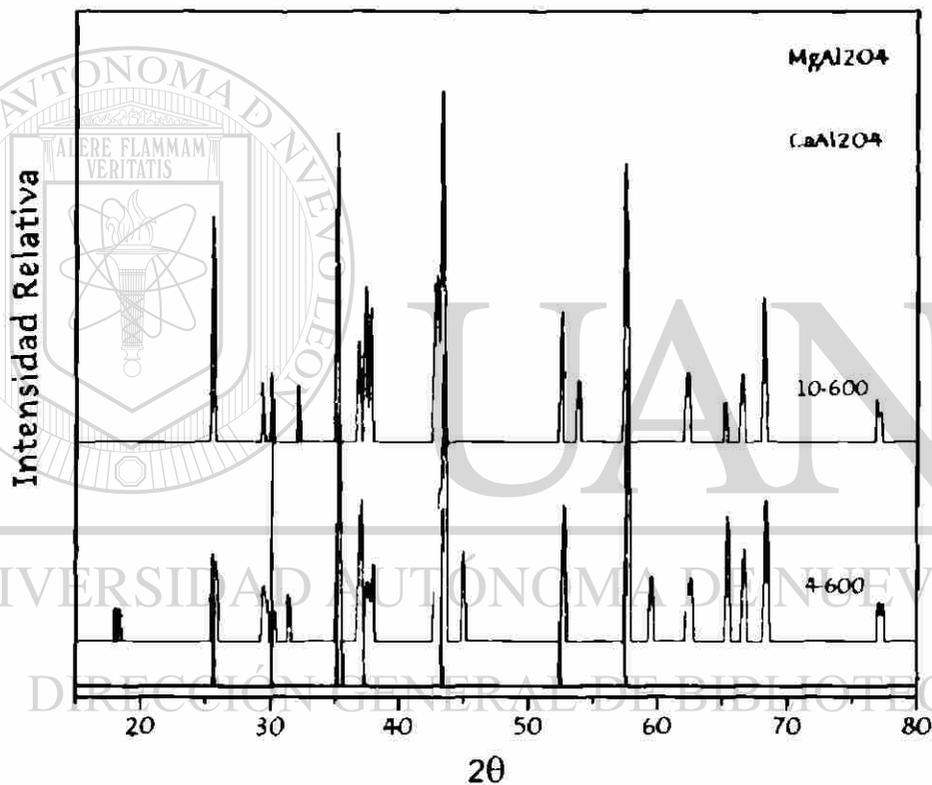


Figura 5.5 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 600 watt por periodos de tiempo de 4 y 10 minutos.

Ahora bien, en la figura 5.6 se presenta el difractograma de una de las muestras irradiadas a 700 watt de potencia y de acuerdo con el análisis de difracción aparecían porcentajes de $MgAl_2O_4$ en peso desde 10 al 70%, así

como remanentes a una segunda fase, la CaAl_2O_4 , y reactivos de partida (Al_2O_3 , CaO , MgO) lo que indica que hay que aplicar una mayor potencia para provocar un máximo de conversión.

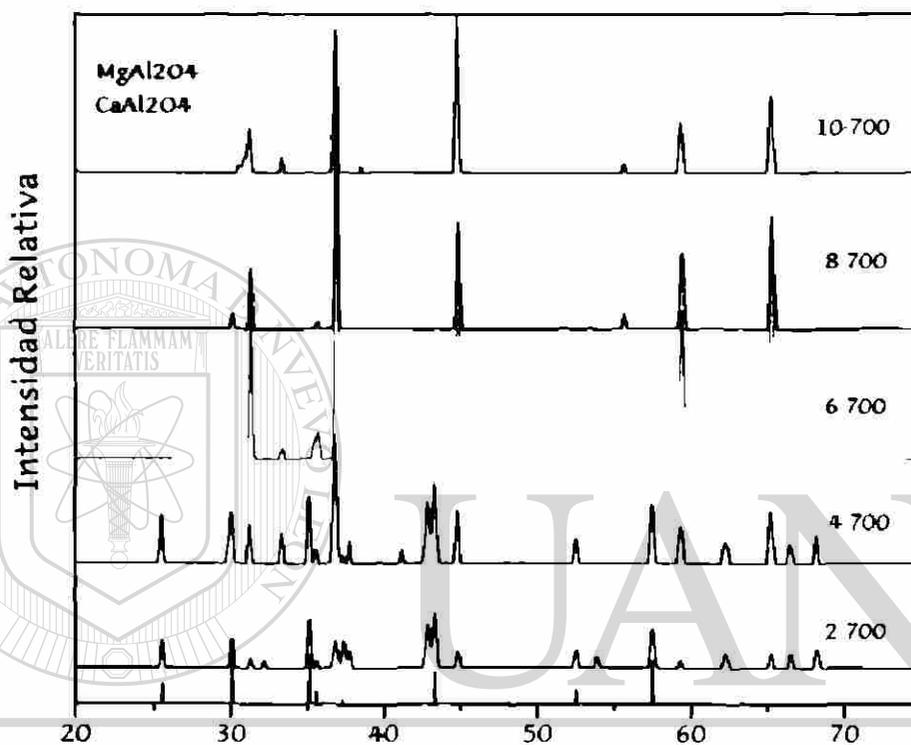


Figura 5.6 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 700 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos.

Lo anterior se comprobó al analizar una de las muestras irradiadas con una potencia de 800 watt, con un tiempo de residencia de 4 minutos, donde se logró obtener la máxima conversión de 90% en peso de MgAl_2O_4 según el resultado de la relación picos/composición, y el resto una fase

secundaria CaAl_2O_4 , como se aprecia en el patrón de DRX presentado en la figura 5.7.

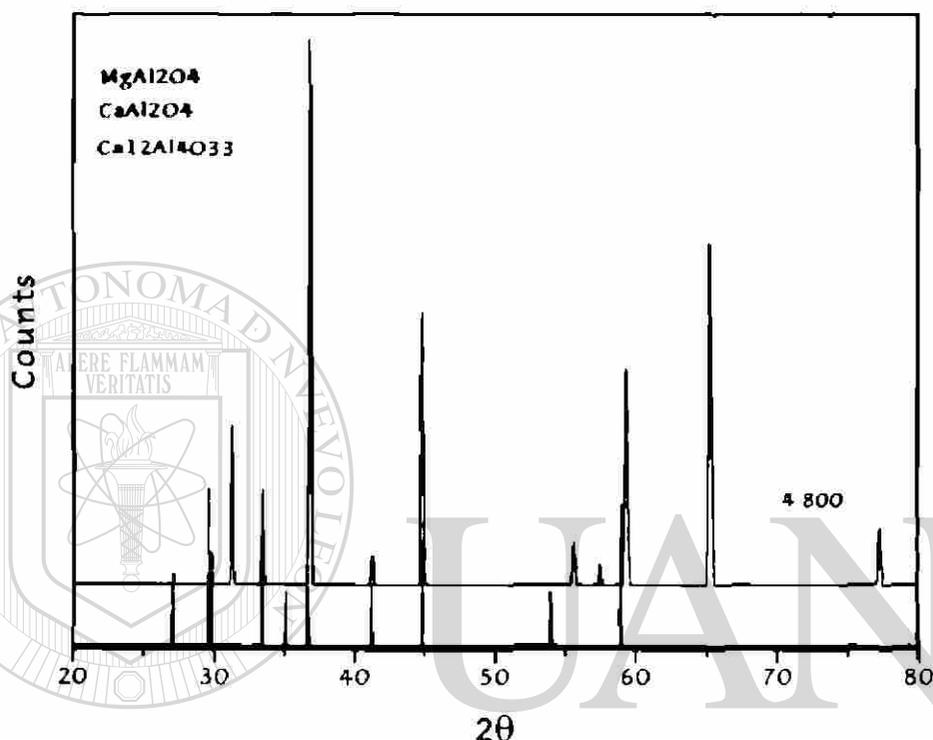


Figura 5.7 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 800 watt por periodos de tiempo de 4 minutos.

5.2.2.1 Análisis del historial térmico

En la figura 5.8 se presenta el comportamiento de la temperatura contra el tiempo de las muestras irradiadas por microondas a 500 y 800 watt de potencia variando el tiempo de residencia de 4, 6 y 10 minutos, donde se observa al inicio de la exposición a la irradiación por microondas un retraso térmico independiente de la potencia aplicada, estabilizándose la temperatura en un máximo, lo cual se puede relacionar a las pérdidas

dieléctricas del material, ya que a bajas temperaturas ocurre una baja difusión del ion O^{2-} (que tiene un tamaño de 0.14 nm) lo que conduce a una baja conductividad del Al_2O_3 y MgO .³⁵ Relacionado con lo anterior, en la figura 5.9 se aprecia como una curva tipo S, según el planteamiento de algunos autores,¹⁷ donde hay una concordancia con la respuesta térmica del material que esta en función de generación de corriente, dándose así una histéresis de la temperatura que está en función de la potencia, es decir, las fases superiores e inferiores de la curva S son estables mientras que la fase intermedia es inestable, ocasionando así un efecto de histéresis, iniciándose desde una potencia cero generando la fase I siendo esta la parte inferior de la curva (función estable de temperatura) hasta llegar a un nivel crítico de la potencia en el que ocurre un incremento rápido de temperatura, llegando así a otro nivel estable de temperatura (fase II). A este salto en temperatura se le conoce como corrimiento térmico, entonces, si la potencia se reduce hasta un segundo nivel crítico se brincaría a la fase I disminuyendo así la temperatura.

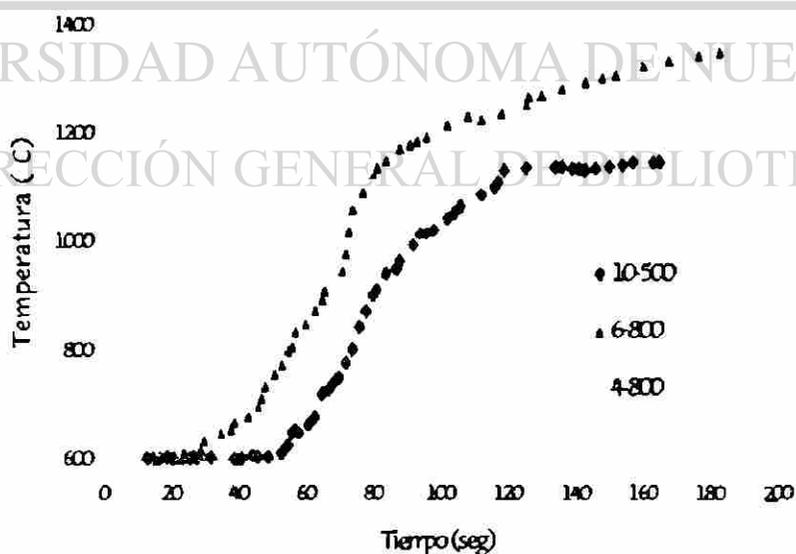


Figura 5.8 Gráficos de temperatura contra tiempo de diversas muestras irradiadas por microondas variando la potencia de 500 a 800 watt.

En relación a las propiedades de la fase $MgAl_2O_4$, esta presenta una transformación de aislante a conductora iónica, debido al amplio rango de temperatura y presión de oxígeno, esto en consecuencia de la gran concentración de defectos, que se ajustan a las desviaciones intencionales ocasionadas por la estequiometría, siendo el enrejado de defectos limitado principalmente por subenrejado del catión.³⁶

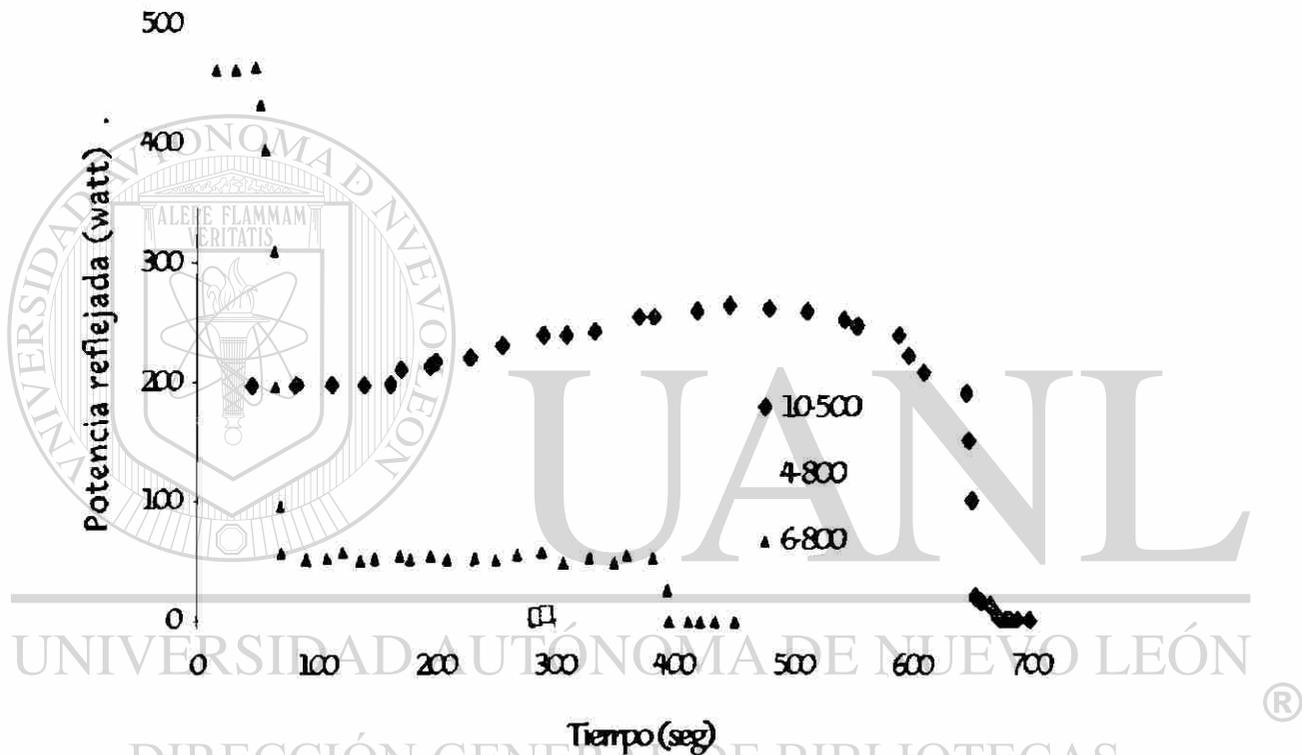


Figura 5.9 Gráficos de tiempo contra potencia reflejada de las muestras 10-500 y 6-800 irradiadas por microondas.

La figura 5.9 presenta el comportamiento de tiempo contra potencia reflejada de las muestras anteriores (10 500 y 6 800) las cuales nos indican que para calentar las muestras y posteriormente aparezca el producto deseado se requiere de aplicar un campo más intenso para así iniciar la rampa de calentamiento y así llegar una temperatura donde empieza a formarse la $MgAl_2O_4$.

5.2.2.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Para la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) se analizó la muestra 4-800, ya que en ésta se obtuvo el mayor porcentaje de MgAl_2O_4 (90%), observando las micrografías obtenidas mediante MEB que se presentan en las figuras 5.10 y 5.11 las cuales corresponden a las zonas del centro y el borde respectivamente (en dirección radial). Se observa que en la zona central de la pastilla se generó sinterización y en el borde una fusión.

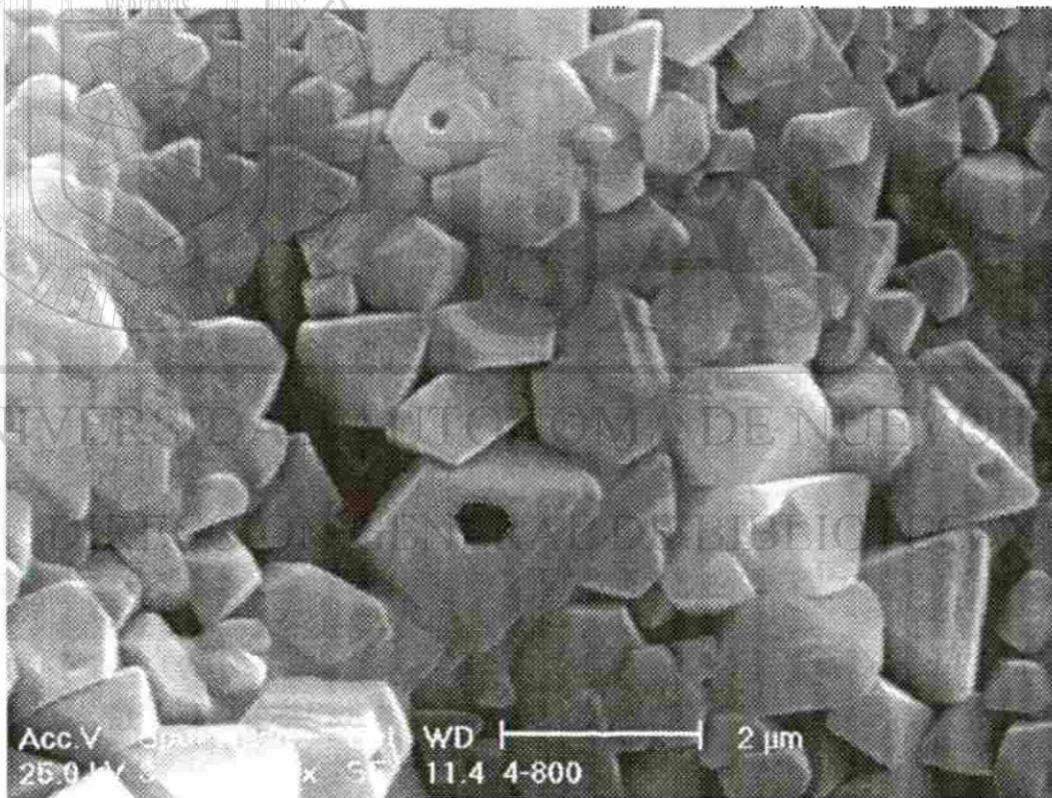


Figura 5.10 Imagen del MEB a 10000X de la muestra 4 800 en la región central.

La presencia de fundido en el borde de la pastilla indica que la profundidad de penetración de la onda (δ) dentro de la pastilla es muy pequeña, del orden de 10 μm comparada con la dimension de la pastilla (1 cm), por lo cuál se genera a un rápido aumento de temperatura suficiente haciendo que se produzca la fusion en el borde de la pastilla.

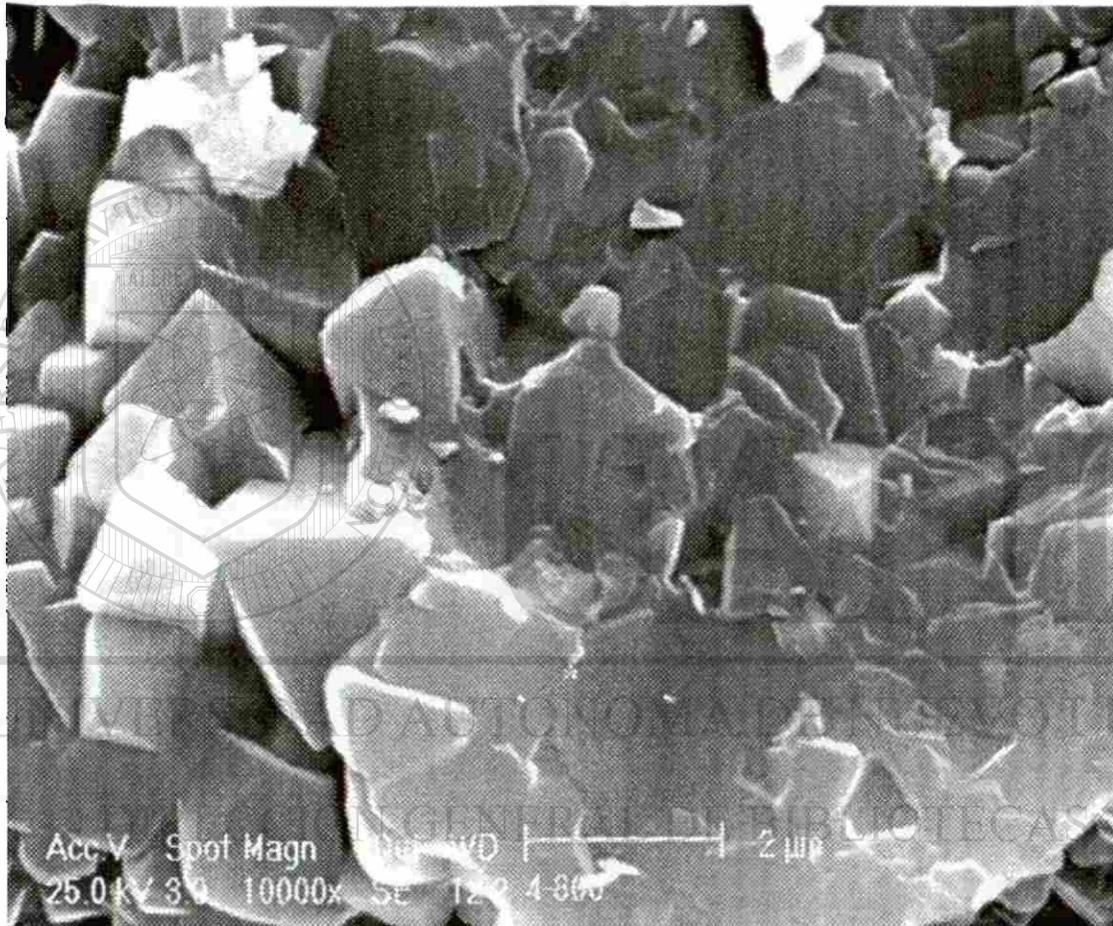


Figura 5.11 Imágen del MEB a 10000X de la muestra 4 800 en borde de la muestra (direccion rad al)

Posteriormente, este efecto genera un comportamiento de transferencia de calor por conducción hacia el interior (zona centro), lo cual se comprueba al observar una estabilidad de temperatura y la sinterizacion de la MgAl_2O_4 .

La figura 5.12 presenta una micrografía de la microestructura presentada por la muestra 4-800, típica de la espinela (forma equiaxial) mostrando un tamaño de grano de 1 a 3 μm . Mediante un analisis por EDX se confirmó la presencia de espinela con una pequeña cantidad de Ca (Ver tabla 5.2).

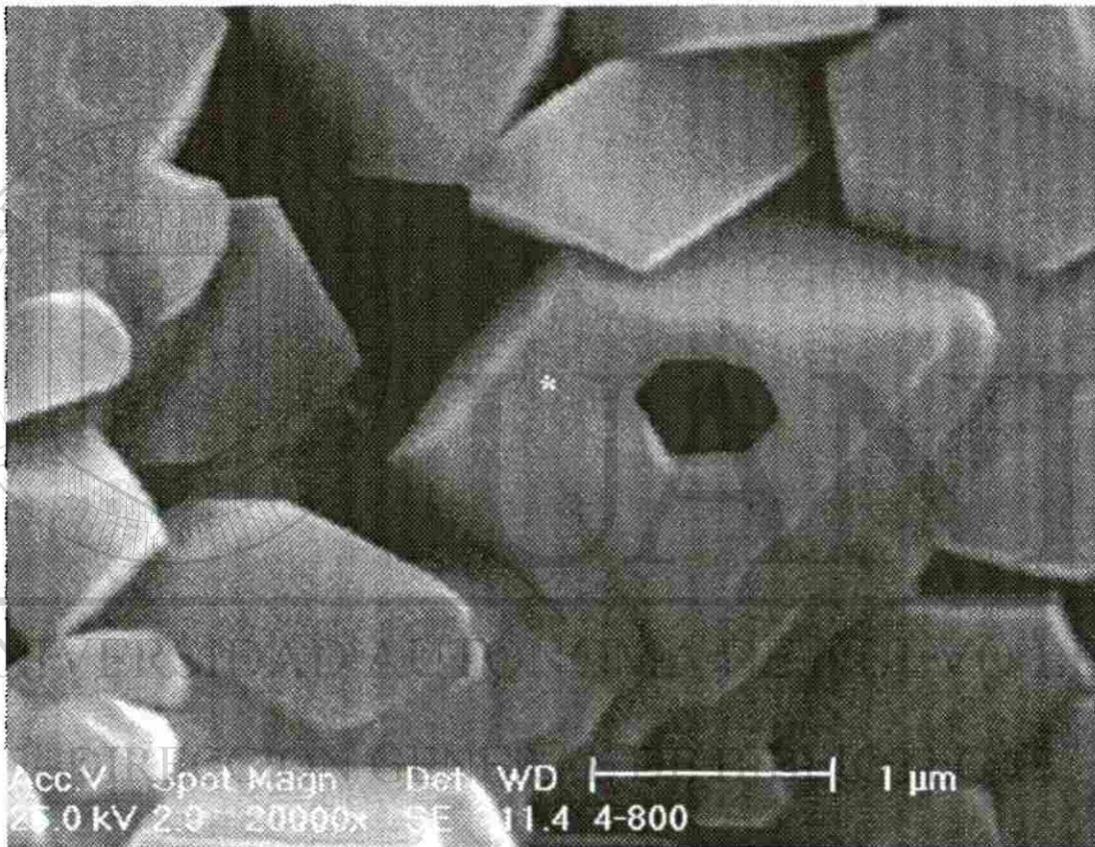


Figura 5.12 Imágen del MEB a 20000X de la espinela obtenida de la muestra 4 800 con una microestructura típ ca de la espinela y un tamaño de grano de 1 a 3 μm

Tabla 5.2 Análisis de EDAX de la muestra 4-800 (marcada con * en la micrografía de la figura 5.12)

Elemento	% P	% At	K-Ratio
C	9.01	15.51	0.0119
O	27.37	35.37	0.0658
Mg	16.74	14.23	0.1009
Al	42.71	32.73	0.2105
Ca	4.17	2.15	0.0357
Total	100	100	

5.2.3 Síntesis por método convencional

De acuerdo a los resultados del diseño de experimentos de diagnóstico, ahora la muestra C12 fue expuesta a un tratamiento térmico convencional de 1450°C por 96 horas, la cual fue analizada mediante DRX para confirmar la formación del producto obtenido, $MgAl_2O_4$, como se observa en la figura 5.13. Al llevarse a cabo la relación picos/composición, nos indicó que el porcentaje en peso de la fase $MgAl_2O_4$ obtenida es del 90% y el resto correspondiendo las fases $CaAl_2O_4$ y $Ca_2Al_4O_{13}$. (Confirmando el análisis por EDX, el cual se presenta en la tabla 5.3 dando la presencia de espinela con una pequeña cantidad de Ca.).

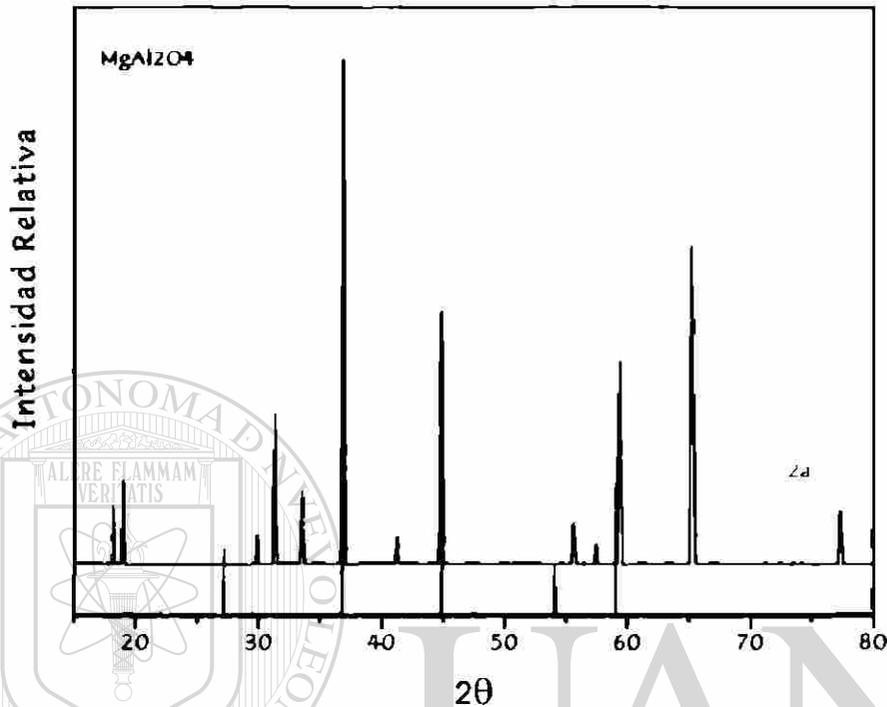


Figura 5.13 Difractograma de muestra tratada térmicamente a 1450°C por 96 horas.

Un problema en el calentamiento por la irradiación de microondas es la inhomogeneidad de la temperatura, como se observa en las micrografías de las figuras 5.10 y 5.11 analizadas y discutidas anteriormente, ya que la microestructura es muy sensible a los gradientes térmicos.

Tenemos que al comparar la microestructura de las muestras tratadas térmicamente por microondas y por método convencional (C12), se puede apreciar que el tamaño y forma de grano es similar, tanto en el centro como en el borde, lo que puede indicar que ni la forma ni el tamaño de partícula

son determinados por el proceso de calentamiento segun el p anteamiento de algunos autores. ⁴⁻ (Ver figura 5.14 y 5.15)

Tabla 5.3 Analisis de EDAX de la muestra C12a (marcada con * en la micrografia de la figura 5.14)

Element	Wt %	At %	K Ratio
C	8.04	13.48	0.011
O	33.56	42.25	0.0899
Mg	15.99	13.24	0.0917
Al	39.81	29.72	0.1933
Ca	2.59	1.3	0.0223
Total	100	100	

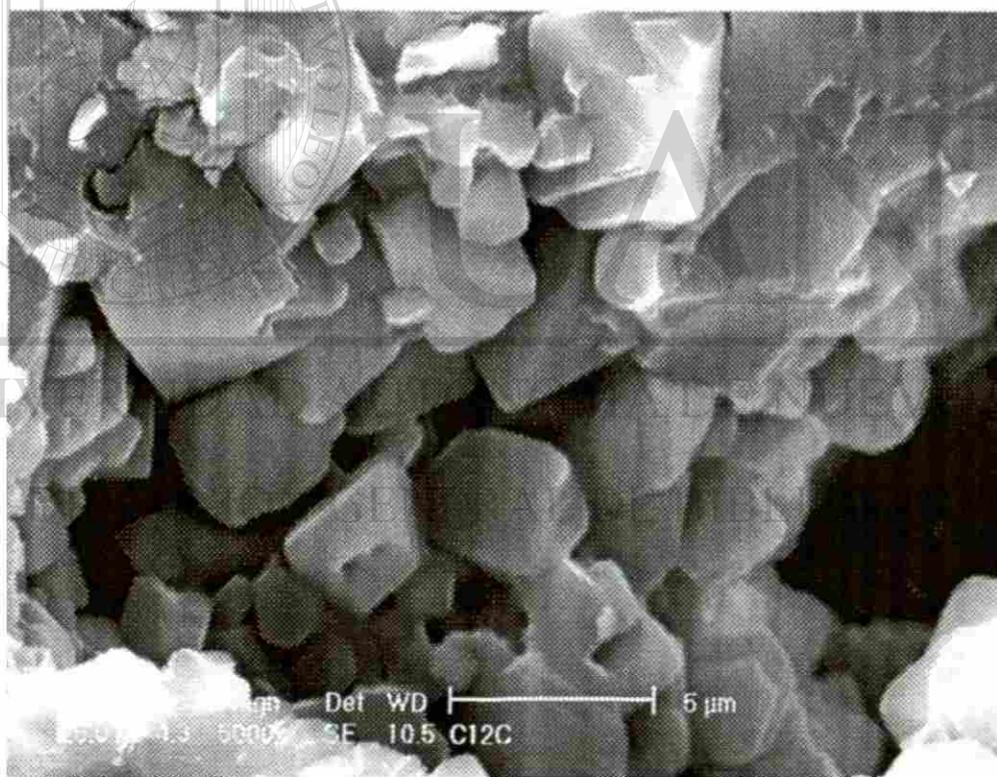


Figura 5.14 Imágen del MEB a 5000X de la muestra C-12 de la region central, tratada termicamente por el metodo convencional.

5.3 Sinterización de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$

Los compósitos cerámicos basados en una matriz de Al_2O_3 acompañada de una segunda fase se caracterizan por una microestructura de grano de tipo espina, como por ejemplo la que presenta la $MgAl_2O_4$. Generalmente los cerámicos basados en Al_2O_3 tienen excelentes propiedades, como son su fácil sinterización, alta dureza, baja conductividad térmica, resistencia a la oxidación y buena estabilidad química.⁴⁰

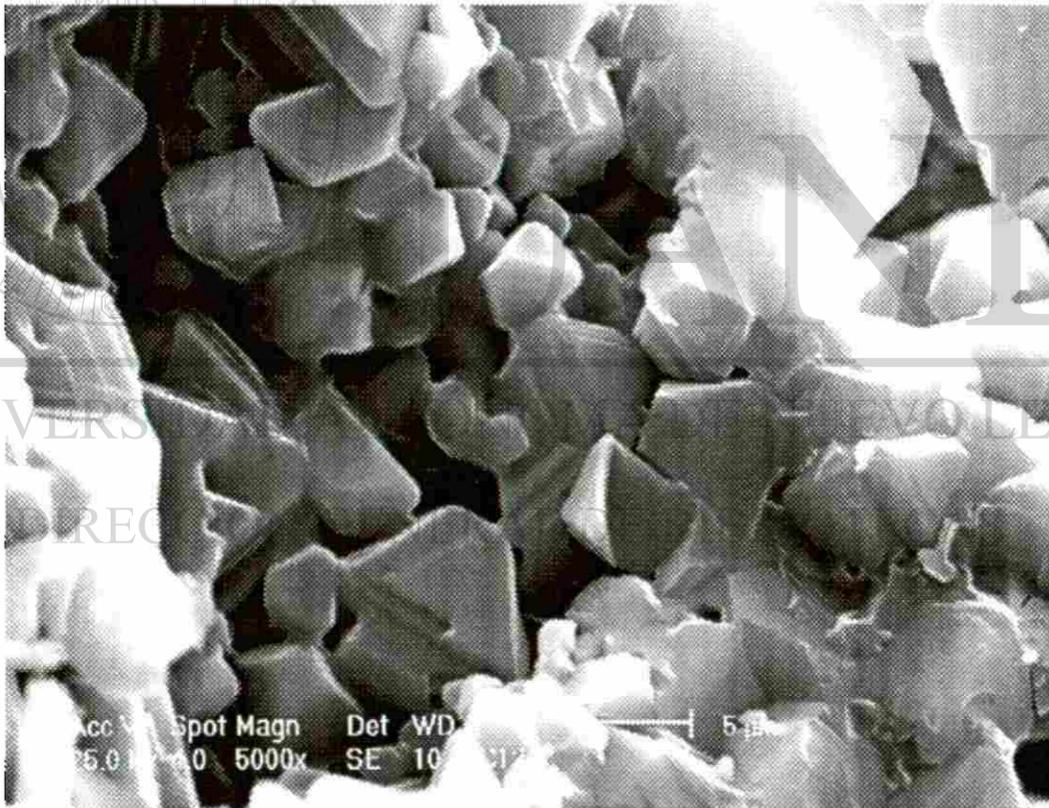


Figura 5.15 Imágen del MEB a 5000X de la muestra C-12 del borde de la muestra (dirección radial) tratada térmicamente por el método convencional.

Los compósitos cerámicos procesados basados en Al_2O_3 , como fase dispersa de partículas reforzantes pueden llegar a ser muy atractivos para alcanzar una densidad total de los compactos ya sinterizados, mejorando las propiedades mecánicas y desarrollando un mayor control de la microestructura. En este tipo de compósitos, se especula que la morfología de grano de la Al_2O_3 pueda tener una gran influencia de las propiedades mecánicas, por ello el control microestructural es muy importante.⁴¹

5.3.1 Sinterización por microondas

Los resultados arrojados de la síntesis de acuerdo al apartado 5.2.2 nos permitieron llegar a la sinterización de $MgAl_2O_4$ Al_2O_3 . En la tabla 5.4 se presentan las características de cada muestra procesada, teniendo así una comparación microestructural entre cada una de ellas.

Por lo tanto, de las pruebas experimentales tratadas térmicamente por microondas se obtuvieron dos tipos de muestras, según su composición en $\%$ en peso, nombradas como $Mcmws$ con un contenido $MgAl_2O_4$ pre sintetizado y las nombradas como $Mcmwe$, las cuales contienen reactivos de partida, es decir su tratamiento térmico fue llevado in-situ. (Ver tabla 5.4).

Tabla 5.4 Comparativo entre las muestras Mcmws ($MgAl_2O_4$ pre sinterizado) y Mcmwe (in-situ) tratadas térmicamente por microondas, donde MA: $MgAl_2O_4$, M: MgO, A: Al_2O_3 , C: CaO, E_{abs} : energía absorbida, t: tiempo en alcanzar la temperatura máxima, T_{max} : temperatura máxima alcanzada, ρ_{fn} : densidad final.

Nombre muestra	Composición inicial en % P				Fases encont.	E_{abs}	t a T_{max}	T_{max} (°C)	ρ_{fnal} (gr/cm ³)
	MA	M	A	C					
Mcmws-1	90		10		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$	168	1.1	1200-1400	2.65
Mcmws-3	50		50		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ Al_2O_3	170	3.2	1200-1400	2.33
Mcmws-5	10		90		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ Al_2O_3	192	3.8	1000-1200	2.04
Mcmwe-1		25.8	73.3	0.9	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{33}$ Al_2O_3	183	2.4	1200-1400	1.92
Mcmwe 3		14.4	85.1	0.5	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{33}$ Al_2O_3	185	3.8	1300-1500	1.38
Mcmwe-5		2.9	97	0.1	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{33}$ Al_2O_3	197	4.3	1200-1400	1.09

Analizando la influencia de la alúmina sobre la densidad final de las muestras Mcmws 1, Mcmws-3 y Mcmws 5 mencionadas en la tabla 5.4 se observa que están siendo afectadas por la cantidad presente de $MgAl_2O_4$ pre sintetizado, debido que al ir disminuyendo la proporción de este va disminuyendo también la densidad, lo que implica que la cantidad de alúmina

solamente influye como concepto de liga y para la formación de una segunda fase (CaAl_2O_6). En las muestras **Mcmwe-1**, **Mcmwe-3** y **Mcmwe-5** se observa que al ir apareciendo la fase MgAl_2O_4 debido al tratamiento térmico in-situ, la densidad va en incremento respectivamente.

Lo anterior se denota con las porosidades presentes en cada una de las muestras mencionadas que se pueden apreciar en las figuras 5.16 y 5.17. Por ello se puede decir que la formación de poros relativamente grandes, como se aprecia en la figura 5.17, indican la alta rapidez de calentamiento, lo que tiende a limitar la difusión, dando en consecuencia que el contenido de monóxido de carbono quede atrapado, provocando en el escape la porosidad en la superficie de la muestra.¹⁸⁾



Figura 5.16 Imagen de microscopía óptica de la muestra **Mcmws-1** donde se observan porosidades pequeñas menores a $10\mu\text{m}$.

Sin embargo, observando la energía que absorben las muestras **Mcmws** y **Mcmwe** se aprecia que al ir aumentando la proporción de Al_2O_3 , va en incremento la energía absorbida de las mismas, así como también el tiempo de residencia de estas a una temperatura máxima aproximada de $1400^\circ C$, lo cual, como ya se mencionó anteriormente en la sección 5.2.2, sabemos que este tipo de comportamiento es debido a que la Al_2O_3 es buen absorbedor de irradiación de microondas a partir de los $600^\circ C$, por lo tanto al irse incrementando la Al_2O_3 , su poder de absorción irá también en incremento.²⁶

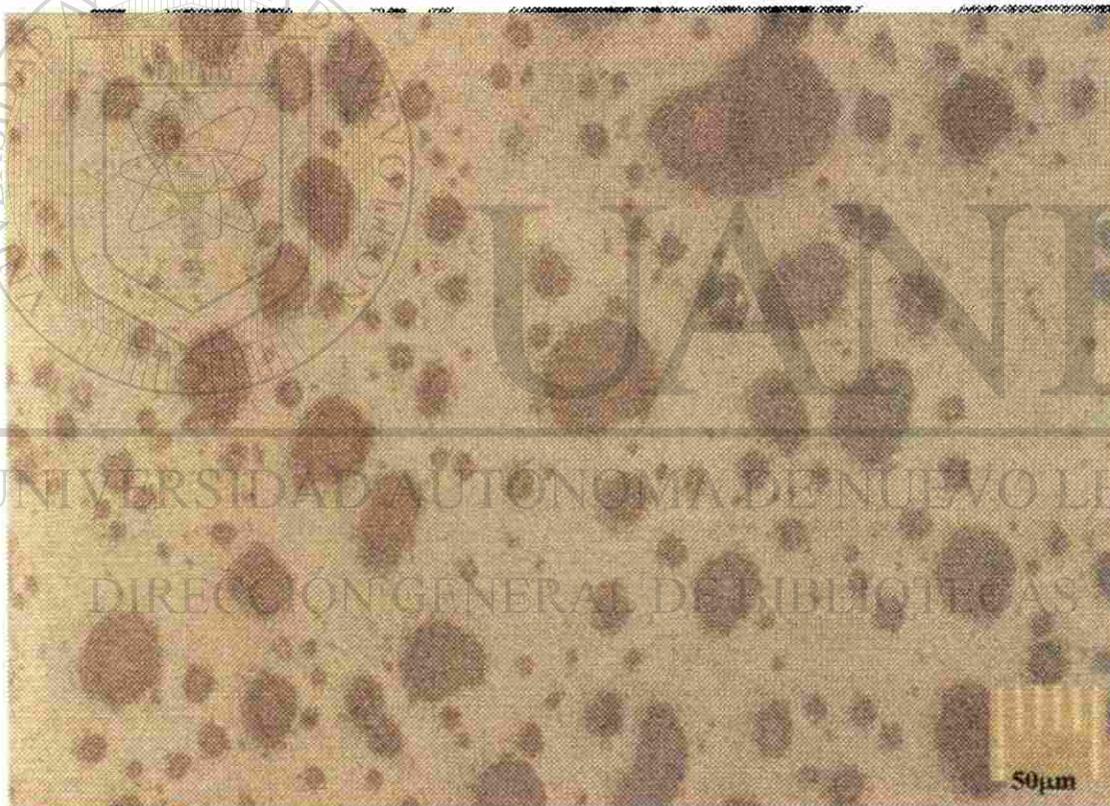


Figura 5.17 Imágen de microscopía óptica de la muestra **Mcmwe 1** donde se observan grandes porosidades variando de 30 a $100\mu m$.

5.3.1.1 Caracterización

En la figura 5.18 se presenta una micrografía obtenida por MEB de la muestra Mcmws-1, donde se puede apreciar la microestructura típica de la fase MgAl_2O_4 , siendo esta predominante en la región del borde de la pastilla. En contraste, las muestras Mcmws-3 y Mcmws-5 por tener mayor proporción de Al_2O_3 como fase matriz (ver tabla 5.4), al momento de ser irradiadas por microondas, como la Al_2O_3 tiene a un efecto absorbedor de dicha energía irradiada, provoca esto una orientación microestructural. Lo que lleva al MgAl_2O_4 a efectuar un comportamiento de enlace o liga con la Al_2O_3 .

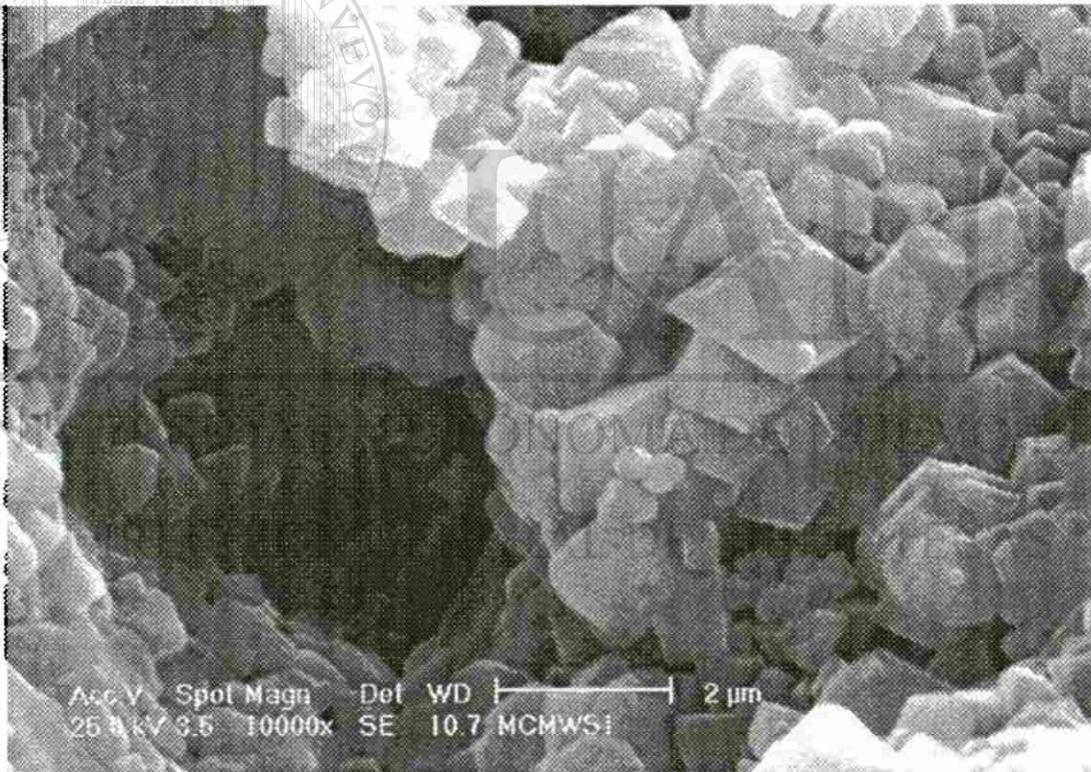


Figura 5.18 Imágen del MEB de la muestra Mcmws-1 donde se observa la microestructura típica de MgAl_2O_4 con un tamaño de grano variando de 3 a $10\mu\text{m}$.

Por ello, para las muestras Mcmwe 1, Mcmwe 3 y Mcmwe 5 que contienen una proporción mayor de Al_2O_3 , que de las muestras antes mencionadas, el efecto de esta sobre el comportamiento microestructural es debido a las proporciones de MgO y CaO presentes, ya que el MgO ejerce una influencia de crecimiento de grano en la Al_2O_3 , influyendo para dar una microestructura típica de la fase $MgAl_2O_4$, obtenida, comportándose el CaO solo como elemento fundente. (Ver figura 5.19) El análisis de EDX (figura 5.20) muestra que los granos de $MgAl_2O_4$, tiene diferentes proporciones de calcio en comparación con la muestra Mcmwe 3 y Mcmwe 5, lo cual indica un enlace de composición intermedio - 4 4

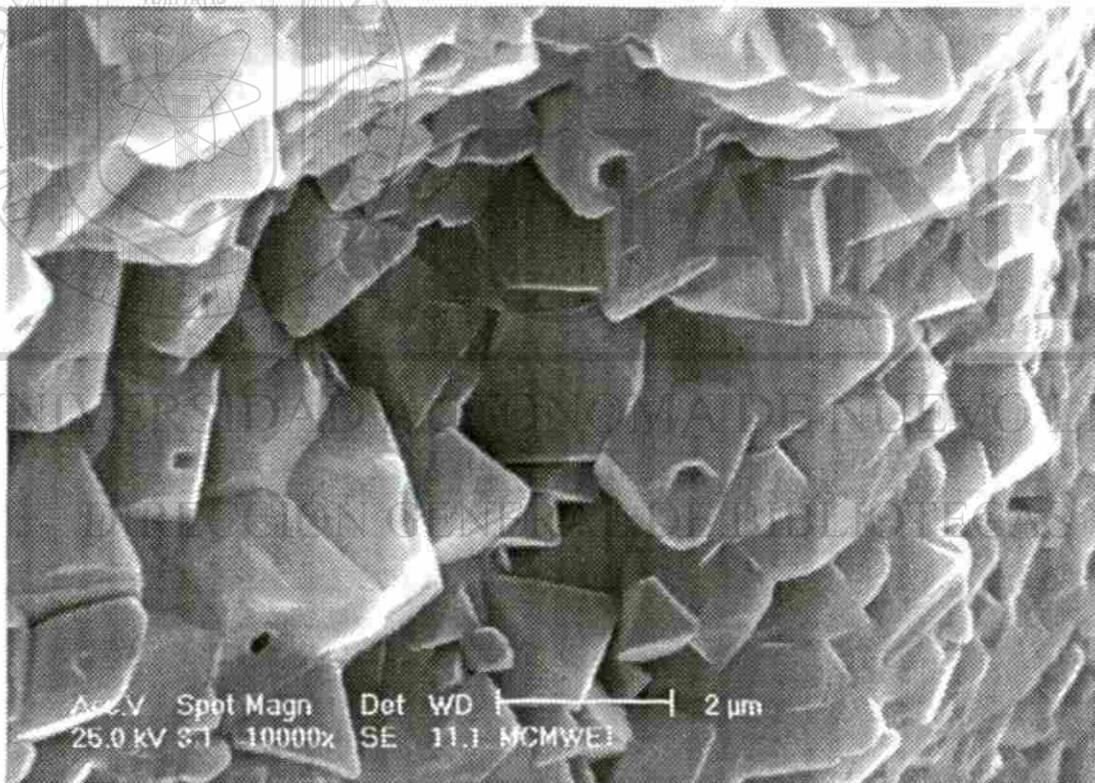


Figura 5.19 Imágen del MEB de la muestra Mcmwe-1 donde se observa la microestructura típica de $MgAl_2O_4$, con un tamaño de grano variando de 3 a $10\mu m$.

Sin embargo, comparando las microestructuras de estos dos grupos de muestras experimentales, se logra apreciar una morfología similar pero una composición de calcio variante, lo que indica que en las muestras Mcmws no hay una proporción viable de CaO libre para poder enlazar con la Al_2O_3 , sin embargo en las muestras Mcmwe hay mas libertad de difusión del CaO para enlazar Al_2O_3 , por estar ambos en un sistema que crea la formación de un eutéctico de baja fusión ($1100^\circ C$)⁴³

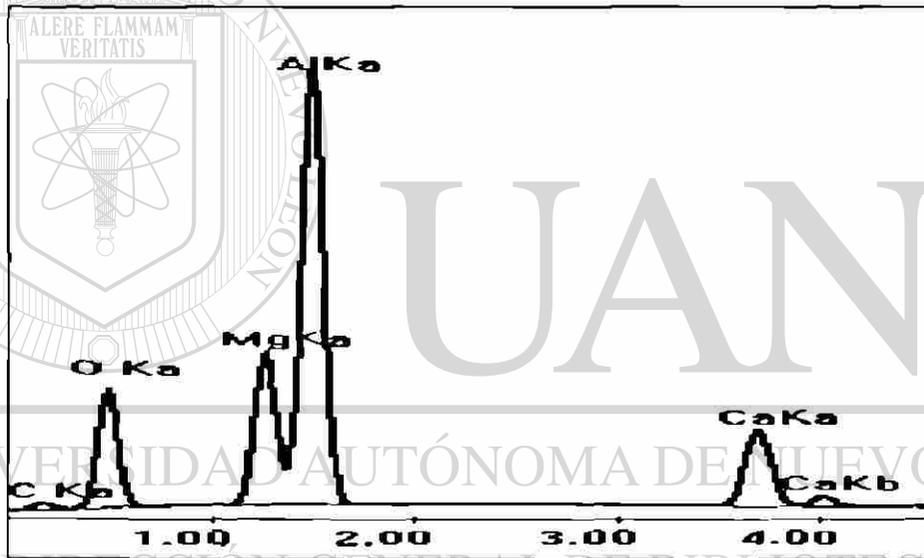


Figura 5.20 Análisis del EDX de la muestra Mcmwe-1 donde se aprecia la proporción de calcio presente de acuerdo al análisis puntual.

5.3.1.1.1 Microdureza Vickers y Expansión térmica

Como la microdureza mantiene una correlación inversamente proporcional a la resistencia al desgaste erosivo de un material en

condiciones de operación⁹, se utilizaron los índices de microdureza presentados por los diferentes tratamientos térmicos dados a las muestras utilizadas en el presente trabajo.

Ya que el efecto que podríamos plantear del compuesto al momento de entrar en aplicación dentro de un horno de acería, es el efecto de desgaste erosivo, dada por la ecuación 5.1 de desgaste de Archard, siendo esta:

$$Q = (K W) / H \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde Q: Relación de desgaste

K: Coeficiente de desgaste, constante adimensional.

W: Cantidad microscópica

H: Microdureza.

De manera que hay una correlación inversamente proporcional de la microdureza con respecto a la relación del desgaste. Teniendo como antecedente de que hay otros factores que afectan la estabilidad del material haciendo con ello más vulnerables a la erosión, siendo estos factores el tipo de fluido, la fricción que genera este, el tamaño de grano del compuesto, las proporciones de las fases, la distribución de poro, etc.¹⁰

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La copresencia de $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ y Al_2O_3 son necesarios para limitar un poco el desarrollo del desgaste, por lo que una matriz fuerte generaría una baja reactividad y así un bajo desgaste. Por ello, en las muestras experimentales (descritas en la tabla 5.5) se denota que al tener mayor proporción de la fase $MgAl_2O_4$, afecta la microdureza siendo esta mayor lo que nos indica que al tener $MgAl_2O_4$ ayuda a una mayor densificación, es decir, hay un enlace directo entre la matriz y los aluminatos de magnesio.

Tabla 5.5 Comparativo de las propiedades: expansión térmica y microdureza Vickers entre las muestras Mmws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mmwe (in-situ) tratadas termicamente por microondas.

Proporcion en %P de las
fases encontradas

Nombre muestra	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$	Al_2O_3	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	HV	TMA $\times 10^6$
Mmws-1	80	15	5	.	715	1.36
Mmws-3	48	27	25	.	844	11.4
Mmws-5	11	13	76	.	706	7.97
Mmwe-1	55	25	8	12	1135	1.76
Mmwe-3	36	40	15	9	1122	6.03
Mmwe-5	10	44	36	10	877	10.6

En contraste con las muestras experimentales Mmwe, el efecto presentado es de que al tener mayor proporción de $MgAl_2O_4$ va incrementándose la microdureza, es decir, esta fase esta representando una menor erosión del material. Lo que indica que al ir incrementando la proporción de $MgAl_2O_4$, la relación de desgaste va disminuyendo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ahora bien, utilizando la información que nos brinda un análisis termo-mecánico, ya que presenta la importancia cuantitativa de la expansión, pues es necesario conocer los cambios de volumen del compuesto con aquellos otros materiales con los que entrarán en contacto. Teniendo como antecedente que la expansión termica en compósitos cerámicos policristalinos es afectada por el desarrollo de estos, debido a los componentes individuales constituyentes de cada fase, ya que estos reducen la estabilidad de la matriz teniendo una densificación durante el

procesamiento y servicio de este, promoviendo la no-evaluación de indeseables defectos del compósito.⁴⁵

Por lo cual, analizando los datos de expansión térmica de las muestras tratadas, presentadas en la tabla 5.5; se logra apreciar el efecto de las proporciones de los constituyentes en cada muestra experimental ya que esto ocasionará efectos diversos por la estructura cristalina presentada por cada constituyente. Como se puede observar en la muestra experimental Mcmws-3, la fase de mayor proporción es $MgAl_2O_4$ con remanentes de $CaAl_2O_4$ y Al_2O_3 , teniendo cada fase una estructura cristalina diferente, así como su coeficiente de expansión, dado esto, para el compósito resultante será una mezcla de ellos con diferente comportamiento.

Los materiales con alta resistencia de enlace, generalmente presentan bajo coeficiente de expansión térmica. Algunos de los valores típicos de las estructuras de óxidos con un denso empaquetamiento de iones oxígeno se encuentran en el rango de 6 a $8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ a temperatura ambiente e incrementan de 10 a 15×10^{-6} a temperatura elevada, siendo característica de cada óxido, como se muestra en la tabla 5.6.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 5.6 Expansión térmica reportada de cada fase presente en las muestras experimentales mencionadas anteriormente.⁴⁴

Fase	Coficiente de expansión térmica $\times 10^{-6} / ^\circ C$ de 25 a 1000°C	Estructura cristalina
$MgAl_2O_4$	7.6	Cubica
Al_2O_3	8.8	Cubica
$CaAl_2O_4$	6.2	Ortorombica
$CaAl_4O_7$	7.1	Monoclinica

Observándose en la tabla 5.6 el cambio progresivo de un incremento del contenido de Al_2O_3 de los aluminatos de calcio causando con ello un incremento progresivo en la expansión térmica. Lo que indica que el composito formado debe de tener una expansión térmica intermedia. Por lo tanto, al estar en servicio este material se debe tener cierto control del coeficiente, por el hecho de ser un compósito multifásético.⁴³

5.3.2 Sinterización por método convencional

Con respecto a los resultados provenientes del apartado 5.2.3 los cuales nos permiten llegar a la sinterización del $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; en la tabla 5.7 se presentan los resultados donde se realiza una comparación entre el comportamiento de las muestras Mccs (MgAl_2O_4 pre-sintetizado) y Mcce (in-situ) tratadas térmicamente por método convencional.

En la tabla 5.7, se puede apreciar un decremento de densidad conforme incrementa la proporción de Al_2O_3 y aluminatos de calcio (CaAl_2O_6 , CaAl_4O_7) presentes en las muestras Mccs, ello nos da una relación de la porosidad presente en cada muestra, variando el tamaño de poro de 10 a $20\mu\text{m}$ como se observa en la figura 5.2.1.

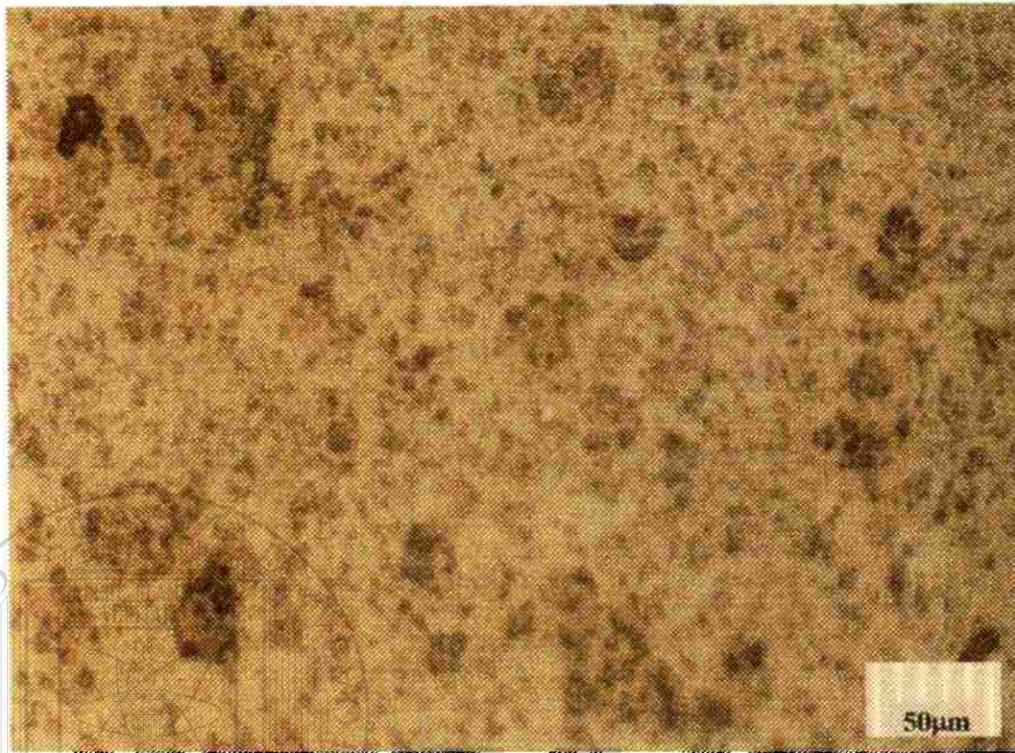


Figura 5.21 Imágen de microscopía óptica de la muestra Mccs-1 donde se observa porosidades entre 10 y 20 μm .

En las muestras Mcce hay un comportamiento similar a lo anteriormente descrito, pero en este caso se les realizó un tratamiento in-situ, por lo cual hay mayor proporción de aluminatos de calcio, teniendo porosidades de tamaño menores a 10 μm como se logra apreciar en la figura 5.22. Lo cual indica una mayor densificación de las muestras lo cual es provocado por un calentamiento lento generando un producto más denso con pequeñas porosidades.²⁶

Tabla 5.7 Comparativo entre las muestras Mccs ($MgAl_2O_4$ pre-sintetizado) y Mcce (in-situ) tratadas térmicamente por microondas, donde MA: $MgAl_2O_4$, M: MgO , A: Al_2O_3 , C: CaO , ρ_{final} : densidad final.

Nombre muestra	Composición inicial en % P				Fases encontradas después del tratamiento térmico	ρ_{final} (gr/cm ³)
	MA	M	A	C		
Mccs-1	90		10		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$	1.24
Mccs-3	50		50		$MgAl_2O_4$ $CaAl_4O_7$ Al_2O_3	0.96
Mccs-5	10		90		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ Al_2O_3	0.71
Mcce-1		25.8	73.3	0.9	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{11}$ Al_2O_3	1.75
Mcce-3		14.4	85.1	0.5	$MgAl_2O_4$ $CaAl_4O_7$ $CaAl_2O_4$ MgO Al_2O_3	1.56
Mcce-5		2.9	97	0.1	$MgAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{11}$ Al_2O_3	0.68

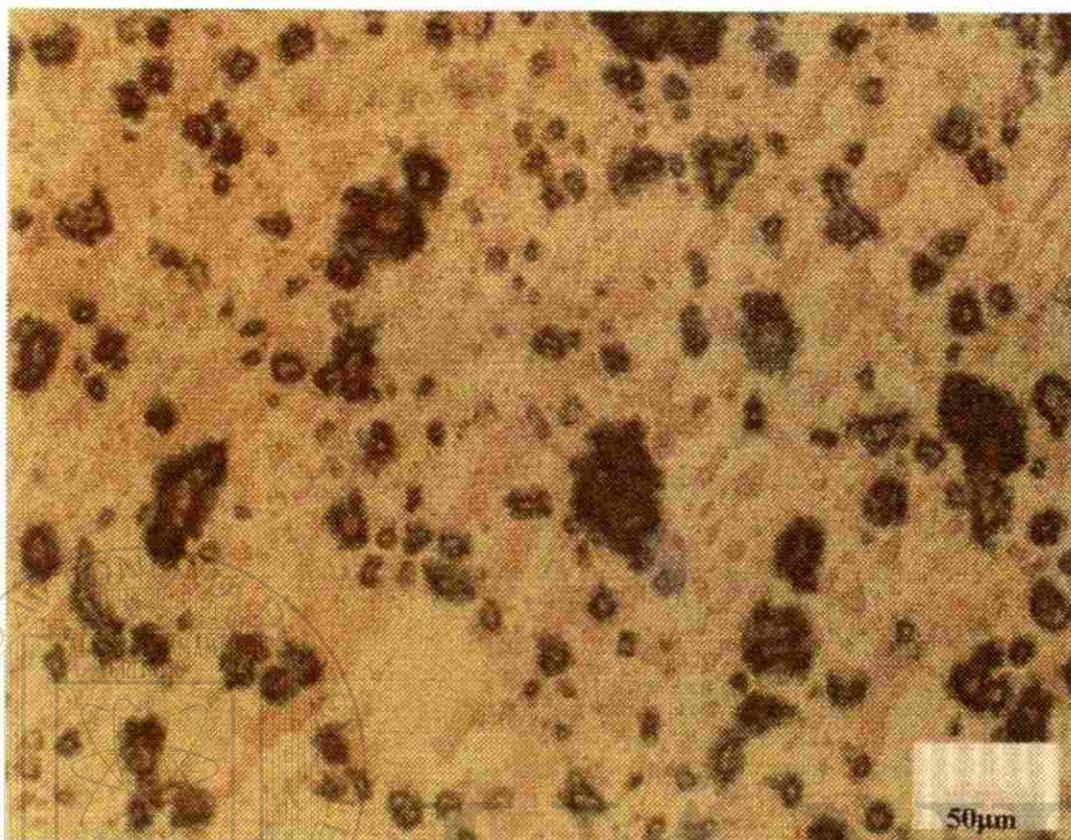


Figura 5.22 Imágen de microscopía óptica de la muestra Mcce-1 donde se observa porosidades de tamaño menor a $10\mu\text{m}$.

5.3.2.1 Caracterización

Sin embargo, esto nos lleva también a realizar una comparación microestructural entre cada una de estas muestras. En contraste como se indicó en la sección 5.3.1.1, en las muestras Mcce aparece una microestructura diferente a la encontrada en las muestras tratadas por microondas, es decir, en las muestras Mcce-1 son predominantes los aluminatos de calcio con una morfología típica de ellos, equiaxial redondeada, en la región central, teniendo estos un tamaño de grano superior a las $10\mu\text{m}$, acompañadas de MgAl_2O_4 con una morfología de grano equiaxial variando su tamaño de 1 a $5\mu\text{m}$ (Ver figura 5.23). Reafirmando lo

anterior, con una análisis puntual de EDX observamos en la figura 5.24 que corresponden a los aluminatos de magnesio ($MgAl_2O_4$) y al de calcio respectivamente.



Figura 5.23 Imágen de MEB de la muestra Mcce-1 donde se observa dos tipos de morfología, un grano pequeño ($MgAl_2O_4$) de coloración gris y variando su tamaño de 1 a 5 μm y un grano mayor a 10 μm (aluminatos de calcio) de coloración clara.

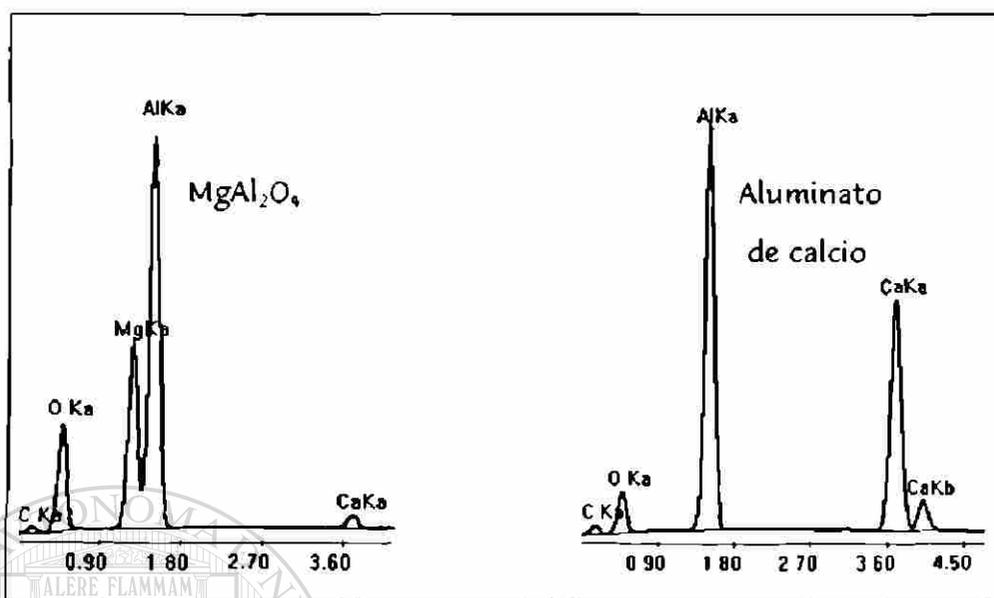


Figura 5.24 Análisis de EDX de la muestra Mcce-1 donde se aprecia al lado izquierdo, la presencia de los picos característicos de la Espinela, por lo tanto al lado izquierdo se aprecia los de aluminatos de calcio teniendo también la diferencia del tamaño de grano de la que fue tomado el análisis, el primero de ellos varía de 1 a 5 μm . y el segundo es mayor a 10 μm , respectivamente.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Sin embargo, analizando la figura 5.25 aparece una morfología distinta a la descrita anteriormente, siendo esta en la muestra Mcce-3 donde se aprecia un grano alargado en forma de aguja variando su tamaño entre 10 a 20 μm de longitud y realizando un análisis puntual de EDX el cual reafirma que se trata de un aluminato de calcio, lo que indica que la difusión de los iones y las proporciones de alúmina y calcio están influyendo directamente sobre la microestructura.^{4 4}

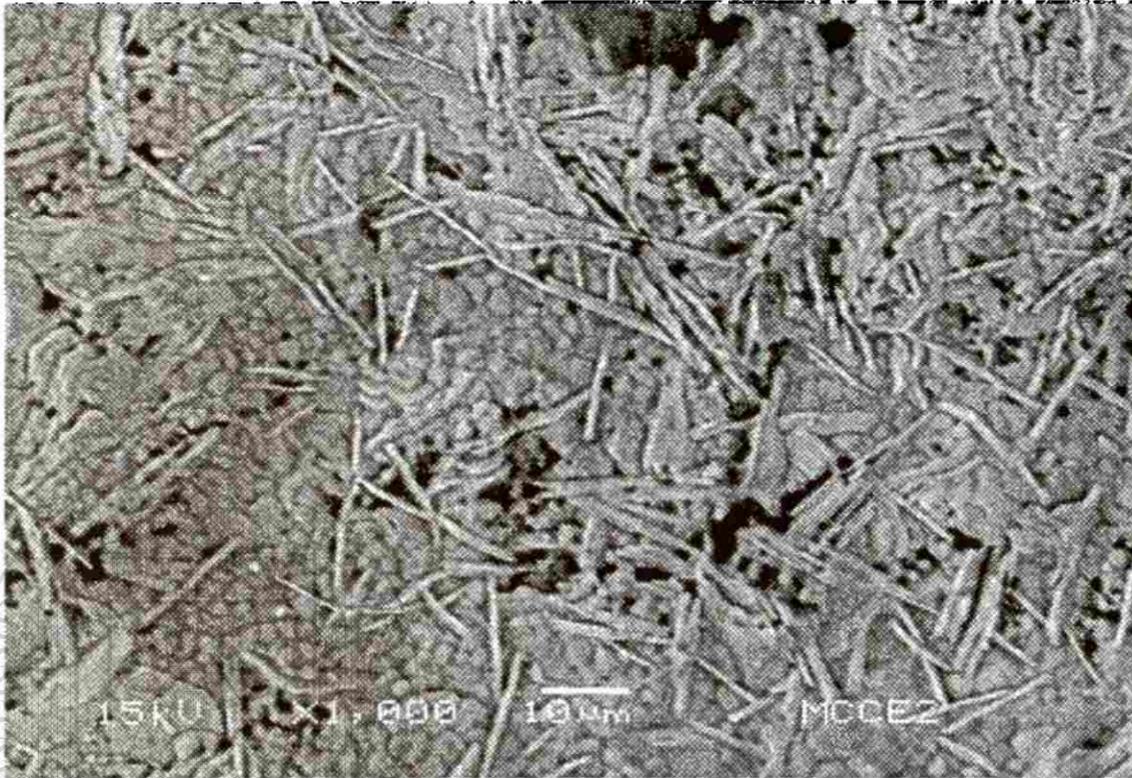


Figura 5.25 Imágen de MEB de la muestra Mcce 3 donde se observan dos tipos de morfología, un grano pequeño ($MgAl_2O_4$) de coloración gris con tamaño de grano de 1 a 5 μm y un grano tipo aguja con tamaño de 10 μm , (aluminatos de calcio) de coloración clara.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por lo tanto, en las muestras con $MgAl_2O_4$ pre-sinterizado, el comportamiento es similar, como se observa en la figura 5 26, reafirmando que a un calentamiento lento, la difusión de los iones a través de los granos genera una microestructura diferente.

Comparando la microestructura de las muestras tratadas por microondas y convencional hay una gran diferencia por las proporciones de aluminatos de calcio y los tamaños de grano, siendo que por microondas el tamaño de grano es menor, lo que nos dice que el tiempo de calentamiento

es muy corto por lo que no ayuda a un crecimiento de grano, en contraste con el calentamiento convencional, el hecho de tener mayor tiempo de residencia a una temperatura de 1450 C ayuda a un crecimiento de grano mayor.

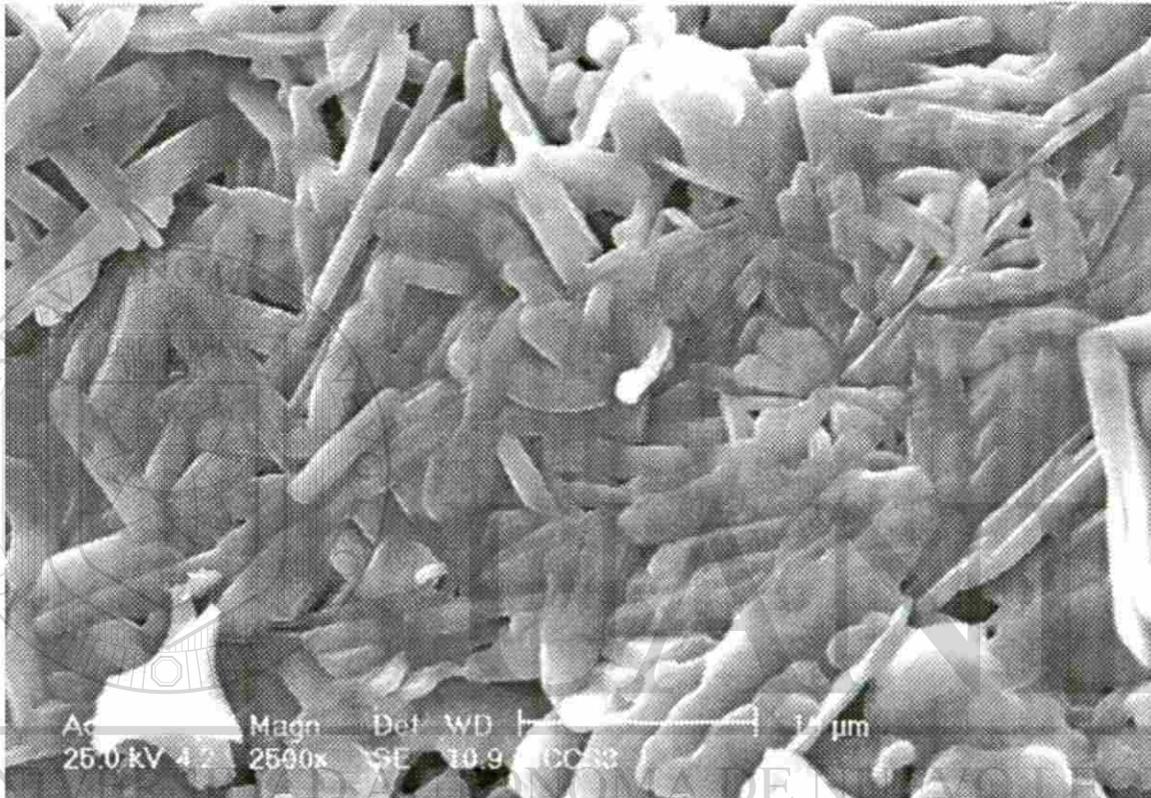


Figura 5.26 Imágen de MEB de la muestra Mccs 3 donde se observa un tipo de morfología, el de tipo aguja de coloración grises (alum natos de calcio) con un tamaño de grano de 1 a 5 μm .

5.3.2.1.1 Microdureza Vickers y Expansión térmica

Por lo tanto, analizando los resultados de la tabla 5.8 y basandose en los índices de microdureza de las muestras Mccs y Mccs observamos que estos son menores a los observados en las muestras Mccs y Mccs ya que la presencia de una mayor proporción de alumatos una pobre densificación

y por ende una baja microdureza, lo que llevará a una erosión mayor al momento de entrar en aplicación.⁴³

Tabla 5.8 Comparativo de las propiedades: expansión térmica y microdureza Vickers entre las muestras Mccws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mcmwe (in situ) tratadas térmicamente por microondas.

Nombre muestra	Proporción en %P de las fases encontradas				HV	Expansión térmica $\times 10^6/^{\circ}C$
	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$	Al_2O_3	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$		
Mccs-1	85	9	6	-	785	0.254
Mccs-3	48	10	30	12	695	1.88
Mccs 5	9	20	55	16	655	2.36
Mcce-1	55	30	6	9	748	0.51
Mcce 3	26.1	35	30	8.9	645	0.99
Mcce-5	20.1	45	23.4	11.6	755	1.21

Sin embargo, analizando los resultados de expansión térmica en la tabla 5.9 de las muestras Mcce y Mccs podemos observar que va en incremento conforme hay una mayor proporción de fases presentes ($MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), lo que indica que al momento de efectuarse un calentamiento térmico a estas muestras, se presenta un cambio de volumen en cada estructura cristalina individual y por ende un cambio en la expansión térmica. En contraste con las muestras tratadas térmicamente por microondas presentándose el efecto de expansión térmica más marcado en las muestras Mcmwe-3.

Conclusiones

El objetivo del presente trabajo se logra cumplir al comprobar que el CaO tuvo gran influencia sobre la obtención y caracterización del compuesto $MgAl_2O_4-Al_2O_3$. Por lo tanto se puede concluir lo siguiente:

Síntesis del $MgAl_2O_4$:

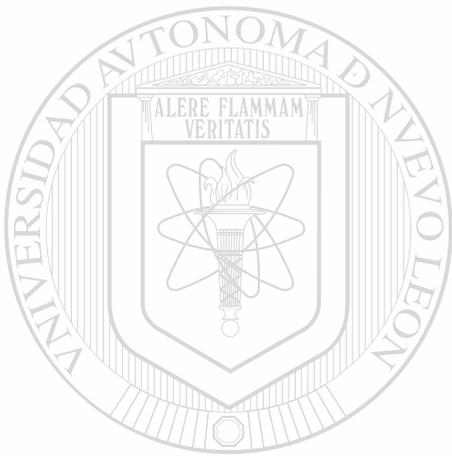
- * Se determinó que la variable de mayor importancia bajo las condiciones del presente estudio, fue la interacción de la compactación y el % CaO.
- * Para la obtención del $MgAl_2O_4$ por microondas el nivel de potencia apropiado fue de 800 watt para lograr una reacción del 90%.
- * Para la obtención del $MgAl_2O_4$ por método convencional el tiempo de residencia fue de 96 horas a una temperatura de 1450°C.

Sinterización de $MgAl_2O_4-Al_2O_3$:

- * Se presentó un menor tamaño de grano en muestras tratadas por microondas que de manera convencional.
- Se encontró que la morfología grano acicular solamente se presenta en muestras tratadas por la vía convencional por tener un mayor tiempo de residencia a temperatura constante (1450°C).

En las muestras tratadas por microondas, se encontró que en las muestras a mayor proporción de Al_2O_3 , va en incremento la energía absorbida.

- Los resultados indicaron que la copresencia de $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ y Al_2O_3 son necesarios para obtener una alta microdureza Vickers tanto en las muestras Mcmwe como en las Mcmws.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Referencias Bibliográficas

“Nuevas materias primas para el sector cerámico”, Cerámica Información; España (1999)

McHarrigue Carl, Darby J.B., Yacaman Jose Miguel, Reyes Gasga Jose “Synthesis and properties of advanced materials” Kluwer Academic Publishers (1997)

Chiang Yet Ming, Birnie III Dumbar, Kingery W. David “Physical Ceramics, Principles for ceramics science and engineering” Wiley & Sons, Inc., EUA (1997).

* Shackelford James F. “Ciencia de los materiales para ingenieros” 3 edición, Prentice Hall (1992).

West Anthony R. “Basic Solid State, Chemistry” 1st Edition Wiley & Sons Ltd. (1988)

Rosales Torres Conrado “Interaccion fisico-quimica clinker cemento-ladrillos refractarios basicos de magnesita-espínela y magnesita cromo” Tesis de maestría, ITESM (1993)

Hallstéat Bengt “Thermodynamic assessment of the CaO-MgO-Al₂O₃ system” J. Am. Ceramic. Soc., 78 (11) pp. 193-98 (1995)

De Aza Antonio, Pena Pilar, De Aza Salvador “Ternary system the Al₂O₃-MgO CaO : 1, Primary phases field of crystallization of spinel in the subsystem MgAl₂O₄-CaAl₂O₇-CaO MgO”, J. Am. Ceramic. Soc., 82 (8) pp. 2193-2213 (1999).

- Askeland Donald R. "La ciencia e ingeniería de los materiales"; 1er. Edicion, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1985)
- Chiang Yet-Ming, Birnie III Dunbar, Kingery W. David; "Physical Ceramics, Principles for Ceramics Science and Engineering" Editorial John Wiley & Sons, Inc, EUA (1997)
- Lee William E. and Ramforth W. Mark "Ceramics Microstructures" 1^{ra} Edition, Chapman & Hall, EUA; (1994)
- Palaith David and Silberglitt Richard "Microwaves Joining of Ceramics" Ceram. Bull., 68 [9] pp.1600-1606 (1989)
- ¹ Gómez de la Fuente I. "Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas" Tesis doctoral, FIME-UANL (1998)
- ⁴ Leonelli C. & Sorrell C. "Aplicación de la tecnología de microondas en los sectores químico, cerámico y alimenticio" Cerámica Informacion Vol. 259, No. C1, Dic. 1999, pp 33-38
- ¹ Williams Charles, "Design considerations for microwave packages", Ceramics Bulletin, Vol 70, No. 4, 1991 pp 714-721
-
- <http://www.cober.com.html>
- ⁷ Hill James M. and Marchant Timothy R. "Modelling microwaves heating" Appl. Math. Modelling, 1996, Vol. 20, January
- ⁸ Metaxas A.C. & Meredith R. J., "Industrial microwave heating" Peter Pregrinus Ltd., 1988
- <http://www.microdyr.com.html>
- Gupta K. C., "Microondas" Limusa Noriega Editores, 1ra. Edicion 1993
- Mark A. Janney, Hald Kimery and James O. Kiggans, "Microwave processing of ceramics" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.269 (1992) pp. 174-185

-
- Shiming F. & McColm I. J. "Developed of a low cost microwaves system for rapid sintering of clay based ceramics" British Ceramics Transactions Vol.96, No.5, 1997 pp. 188-197
- ³ Gómez Idalia, Aguilar Juan y Hernández Genoveva, "Síntesis de CaZrO_3 , utilizando microondas como fuente de energía" Ciencia UANL, Vol.2 No. 4 Octubre-Diciembre 1999
- ⁴ Aliouat Mohamed, Mazo Luis, Desgardin Gilbert and Raveau Bernard "Microwave sintering of spinel-type oxides" J. Am. Ceram. Soc., 73 [8] pp.2515-2518 (1990)
- Mark A. Janney and Hal D. Kimrey "Diffusion controlled processes in microwaves-fired oxide ceramics" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 189 pp.215-227 (1991)
- ⁶ Aguilar J., González M. and Gómez I. "Microwaves as an energy source for producing magnesia-alúmina spinel" J. of microwaves power an electromagnetics energy, 32 [2] pp.74 79 (1997)
- ⁷ Gómez de la Fuente I. "Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas" Tesis doctoral, FIME UANL (1998)
- Salazar Rodríguez Selene B. "Influencia del grafito en el procesamiento de espinel MgAl_2O_4 mediante microondas" Tesis maestría, FIME-UANL (1999)
- Valdés Nava Zarel "Comportamiento del espinel alúmina-magnesia producida mediante microondas contra el procesado convencional" Tesis licenciatura, FIME UANL (1999)
- Chen Feng Chan and Yung Chao Ko "Effect of CaO on the hot strength of alumina-spinel castable in the temperature range of 1000° to 1500°C" J. Am. Ceram. Soc., 81 [11] pp.2957-2960 (1998)
- Spotz Mark, "Thermal stability of ceramic materials in microwaves heating", J. Am. Ceram. Soc., 78 [4] pp. 1041 1048 (1995)
-

- ³ McHargue Carl, Darby J.B., Yacamán Miguel Jose, and Gasga Reyes Jose, "Synthesis and properties of advanced materials" Kluwer Academic Publishers EUA 1997
- ³⁴ Aguilar J. A., González M. and Gómez I. "Microwave as an energy source for producing magnesia-alumina spinel" Microwave Power and electromagnetics Energy 32 [2] pp 74-79 (1997).
- ⁴ Annual book of astm standards "Refractories, carbon and graphite products and advanced ceramics" Section 15, EUA, (1996)
- ⁵ Cullity B. D., "Element of X-Ray Diffraction", 2d Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA, 1978
- ⁶ Ting Ching Jui and Lu Hong Yang, "Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of the magnesium aluminate spinel", J. Am. Ceramic. Soc. 82[4] 841-48 (1999)
- Chiang Yet Ming and Kingery W. David, "Grain-boundary migration in nonstoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel: I, grain growth studies", J. Am. Ceramic. Soc. 72[2] 271-77 (1989)
- ⁴⁸ Reitz-Milford, "Fundamentos de la teoría electromagnética", 1^a Edición, UTEHA, México, 1981
- Rose Robert, Shepard Lawrence and Wulff John, "Ciencia de los materiales, Tomo IV, Propiedades electronicas", 1^a Edición, Limusa, México, 1978
- ⁴ Lequeux Boch and Piluso P., "Reaction sintering of ceramics materials by microwave heating", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 269, 1992, pp. 211-216
- ⁴ Singh J.P. and Bansal Narottman P. "Ceramics Transactions, Advanced in Ceramics matrix Composites II", The American Ceramics Society Vol. 76 USA, 1994
- ⁴ Berry K.A. and Harmer M.P. "Effect of MgO solute on microstructure development in Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 69 [2] 143-49 (1986)

- ⁴³ Vance M. William, Henrichsen Ray A., and Moody Kenneth J., "Influence of spinel additives on high-alumina/spinel castables", J. Am. Ceram. Soc. Bull., 73 [11] pp. 70-74 (Nov. 1994)
- ⁴⁴ Kingery W. D., Bowen H. K. and Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics", 2d. Editions, John Wiley & Sons, Inc., USA (1976)
- ⁴ Hutchings Ian M. "Tribology: Friction and wear of engineering materials", 1d. Edition, Hoder Hadine Grup, (1992)
- ⁴ Levi Carlos G., Yang James Y., Dalglesish Brian J., Zok Frank W., and Evans Anthony G., "Processing and preformance of an all-oxide ceramic composite", J. Am. Ceram. Soc., 81 [8] 2077-86 (1998)
- ⁴⁷ Kingery W. D., Bowen H. K. and Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics", 2d. Editions, John Wiley & Sons, Inc., USA (1976)
- ⁴⁸ Randall M. German, "Sintering theory and practice", 1d. Editions, John Wiley & Sons, Inc., USA (1996)



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Anexo I

Gráficos de monitoreo de potencia transmitida, absorbida y reflejada de las muestras Mcmwe



Gráficos de Potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmwe-1

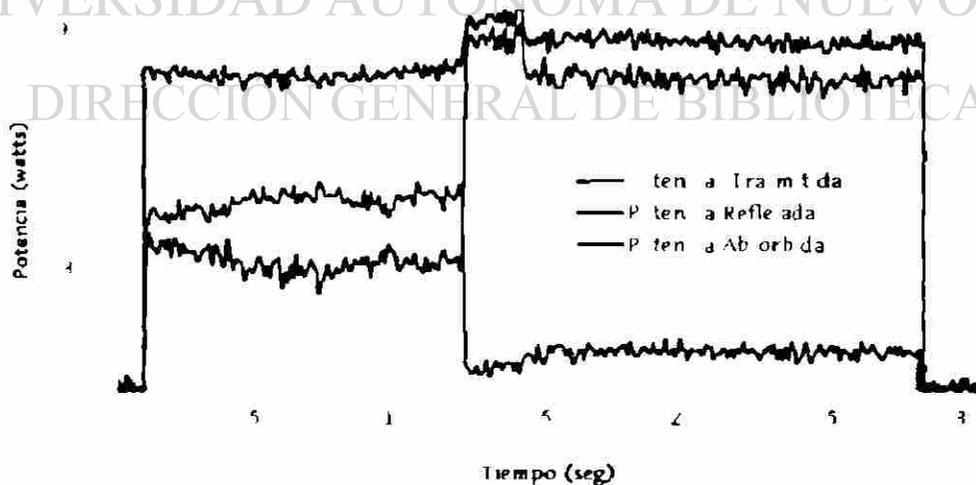


Gráfico de Potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmwe-3

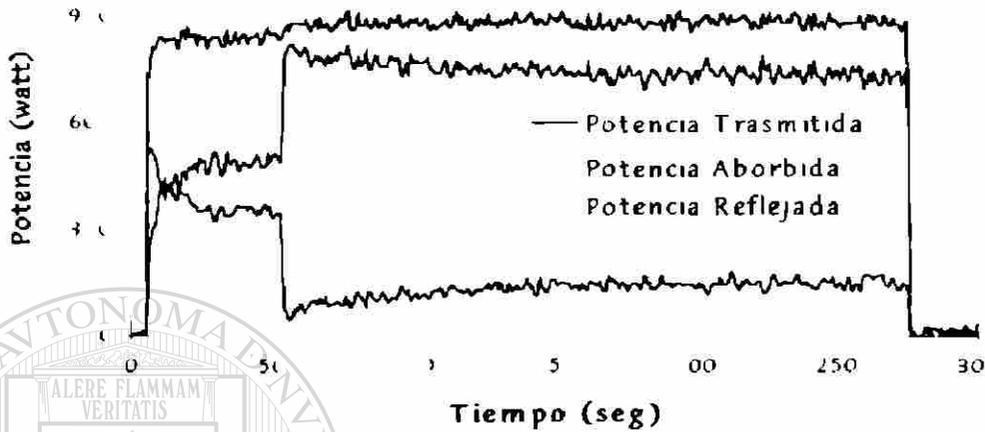
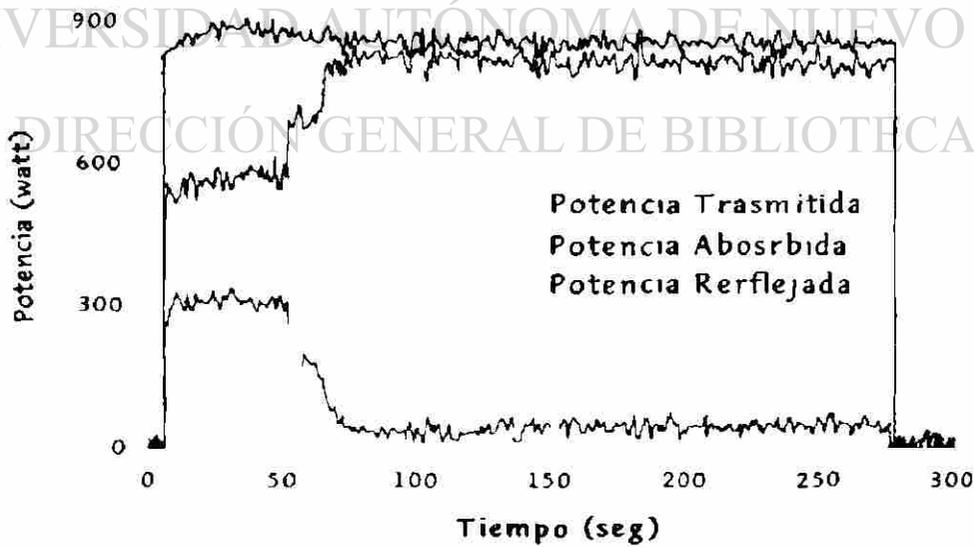


Gráfico de potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmwe 5

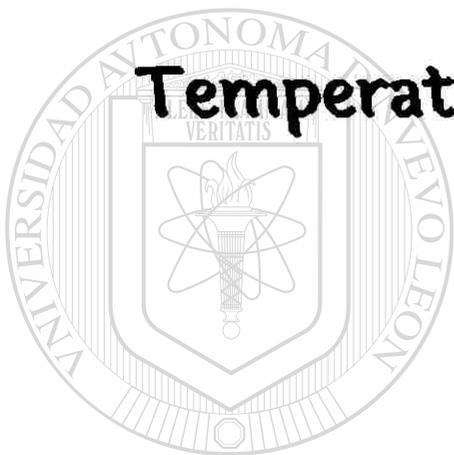


Anexo No. II

Gráficos de monitoreo de la

Temperatura de las muestras

Mcmwe



UANL

Gráfico de Temperatura de la muestra Mcmwe 1

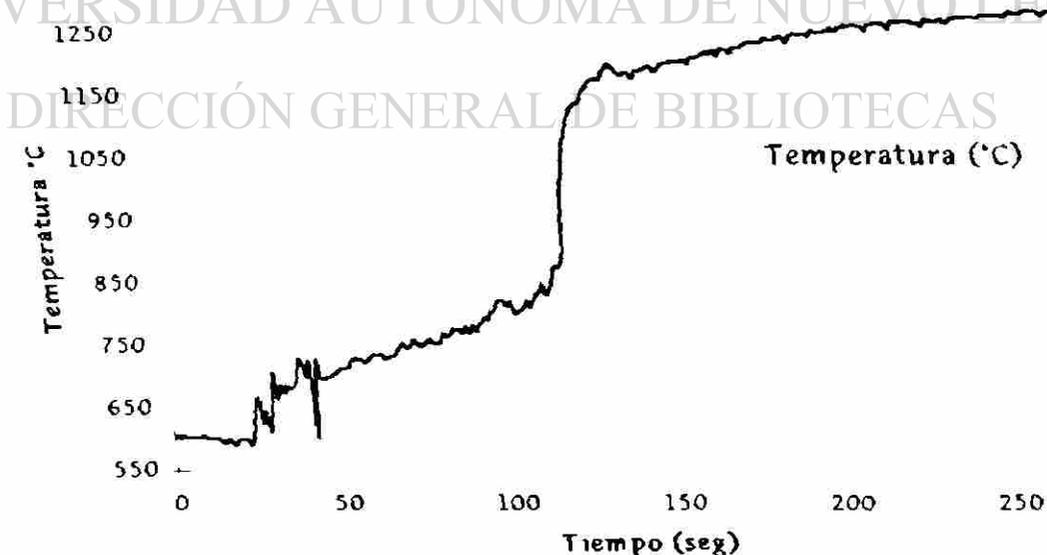


Gráfico de Temperatura de la muestra Mcmwe 3

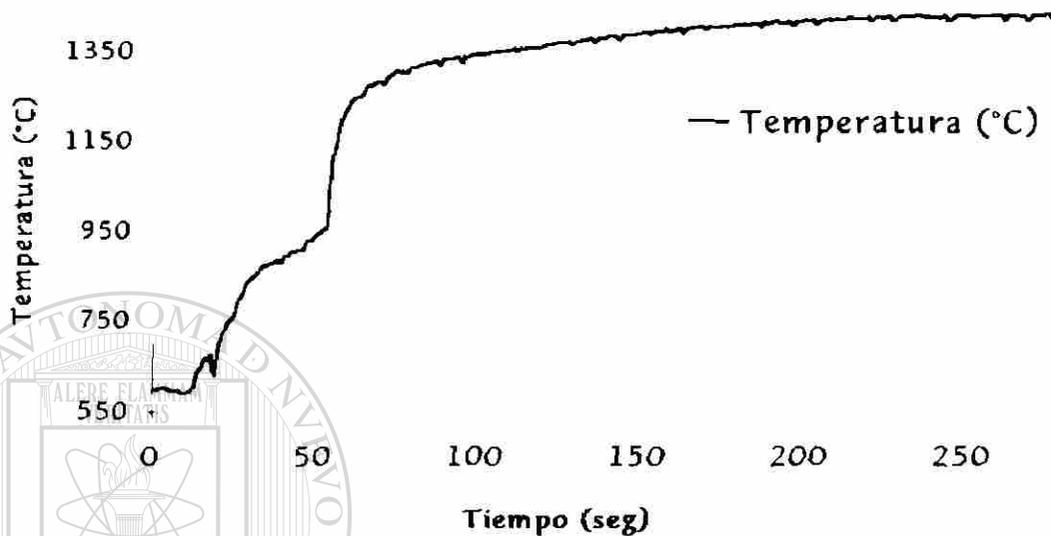
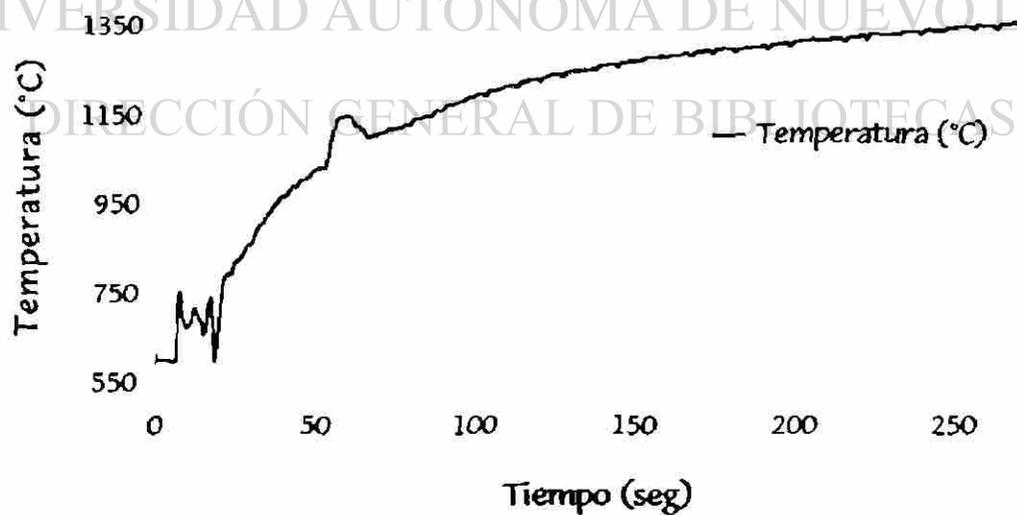


Gráfico de Temperatura de la muestra Mcmwe-5



Anexo No. III

Gráficos de monitoreo de potencia transmitida, absorbida y reflejada de las muestras Mcmws

Gráfico de Potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmws-1

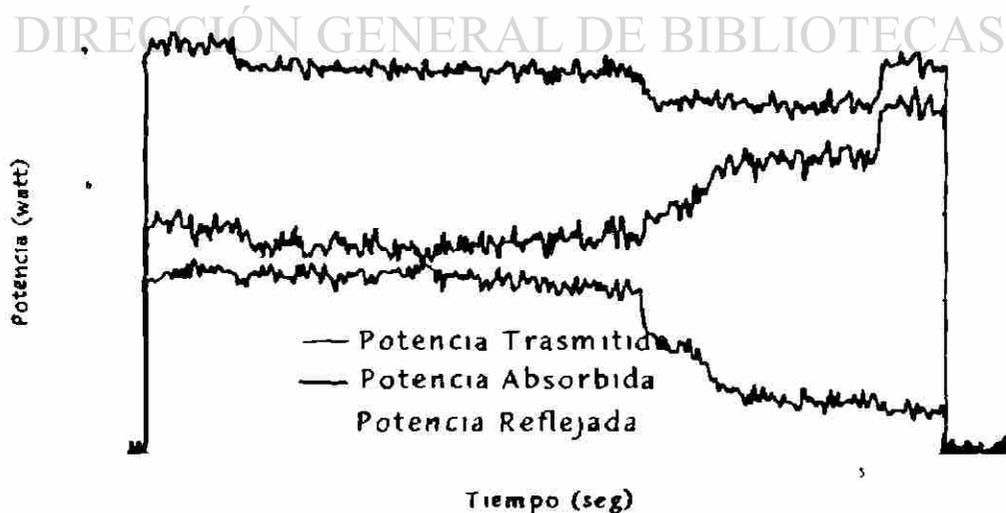


Gráfico de Potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmws-1

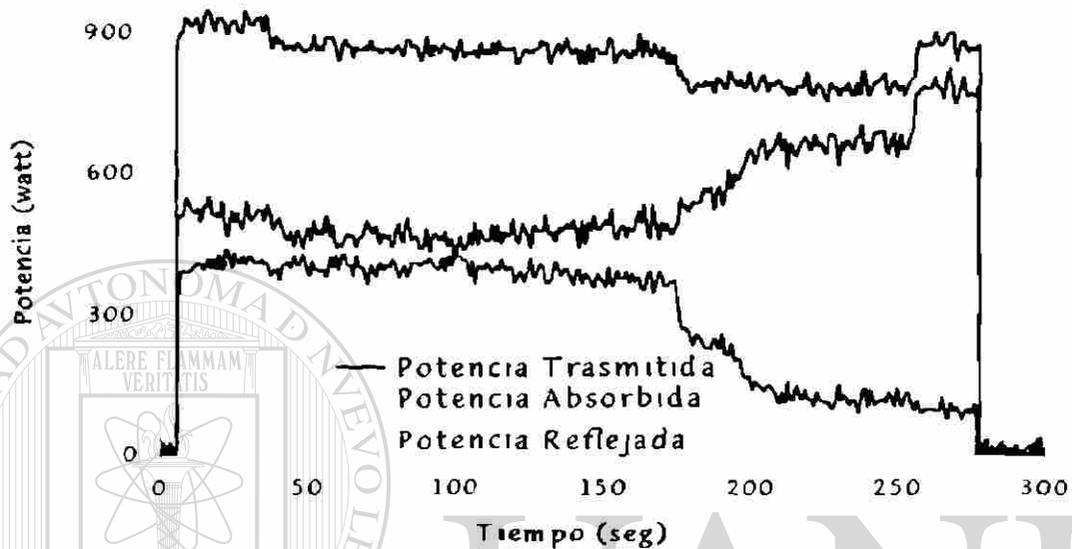
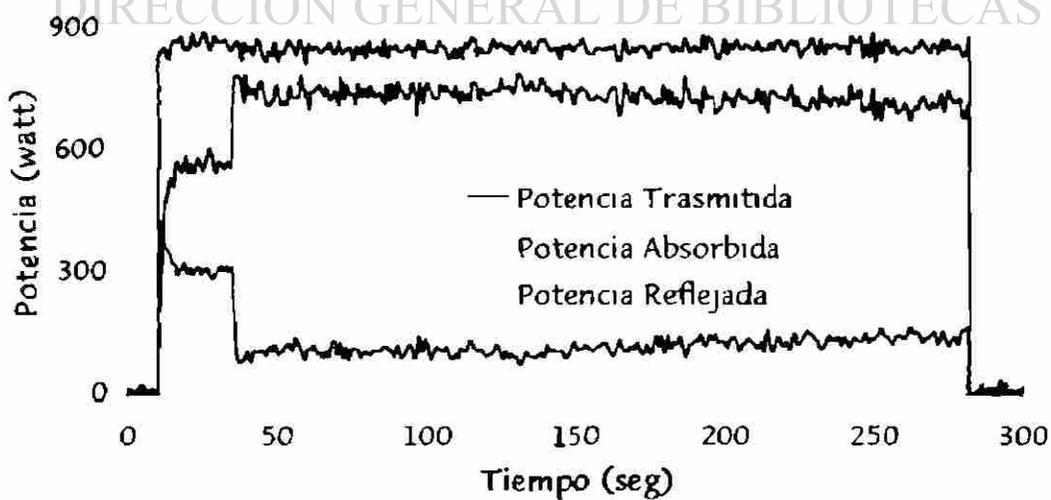


Gráfico de Potencia transmitida, absorbida y reflejada de la muestra Mcmws-5

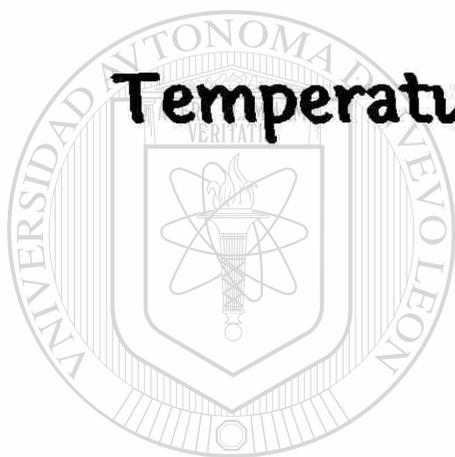


Anexo No. IV

Gráficos de monitoreo de la

Temperatura de las muestras

Mcmws



UANL

Gráfico de Temperatura de la muestra Mcmws-1

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

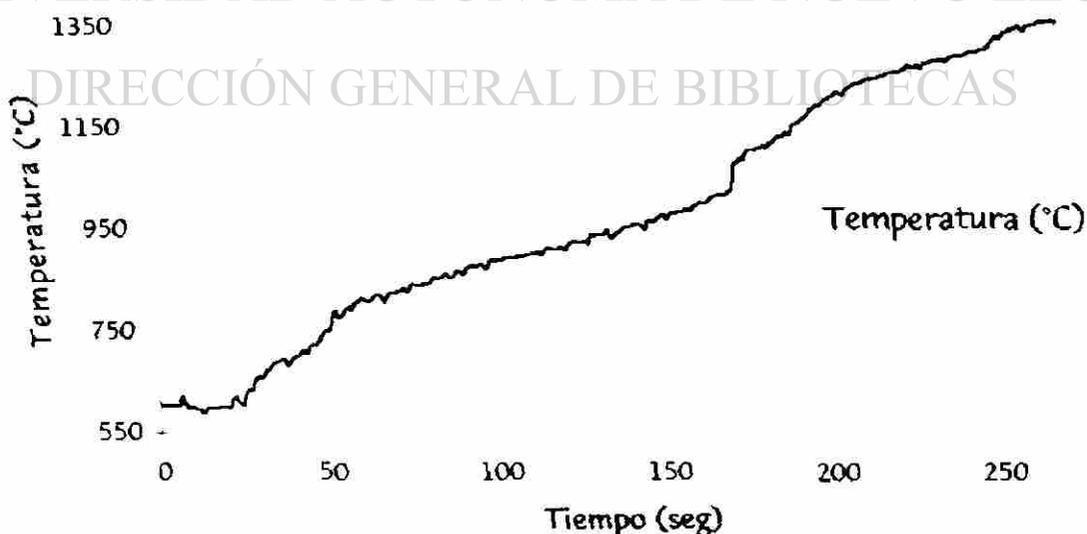
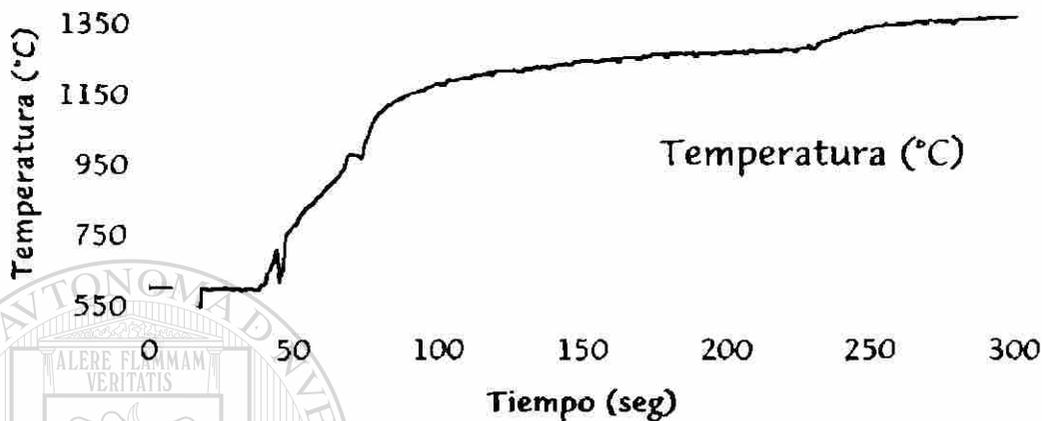


Gráfico de Temperatura de la muestra Mcmws-3



Gráficos de Temperatura de la muestra Mcmws-5

