

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

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

**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



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 deje 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 deje 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.

A mis hermanos:

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 diagnostico.....	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

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 crisoles 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 gráfica 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..... 41

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

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

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..... 47

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..... 48

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..... 49

Figura 5.7 Patrón 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 + 800 en la región central..... 53

Figura 5.11 Imagen del MEB a 10000X de la muestra 4-800 en borde de la muestra (dirección 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, él de tipo aguja de coloración gris (aluminatos de calcio) con tamaño de grano de 1 a 5 μm 77

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 Mmws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mmwe (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 Mmws ($MgAl_2O_4$ pre-sinterizado) y Mmwe (in-situ) tratadas térmicamente por microondas.....	78

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
--------------	--------------------------------------	----

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.

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.