

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

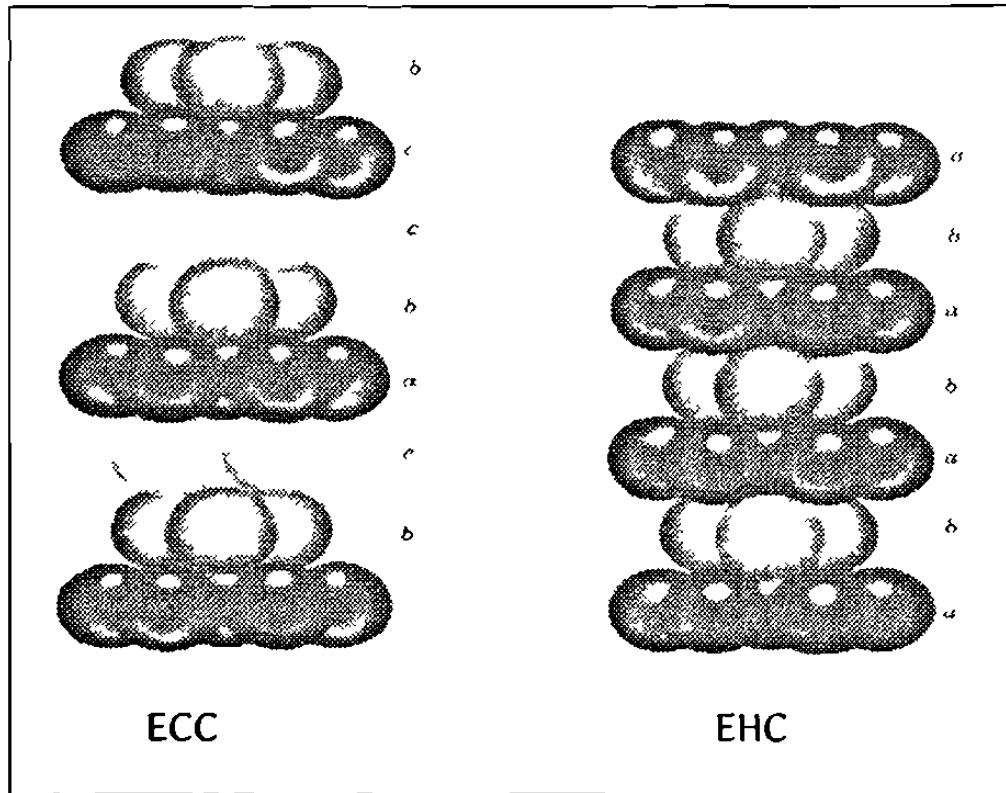


Figura 2.1 Empaquetamiento básicos que presentan las estructuras cristalinas.

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]

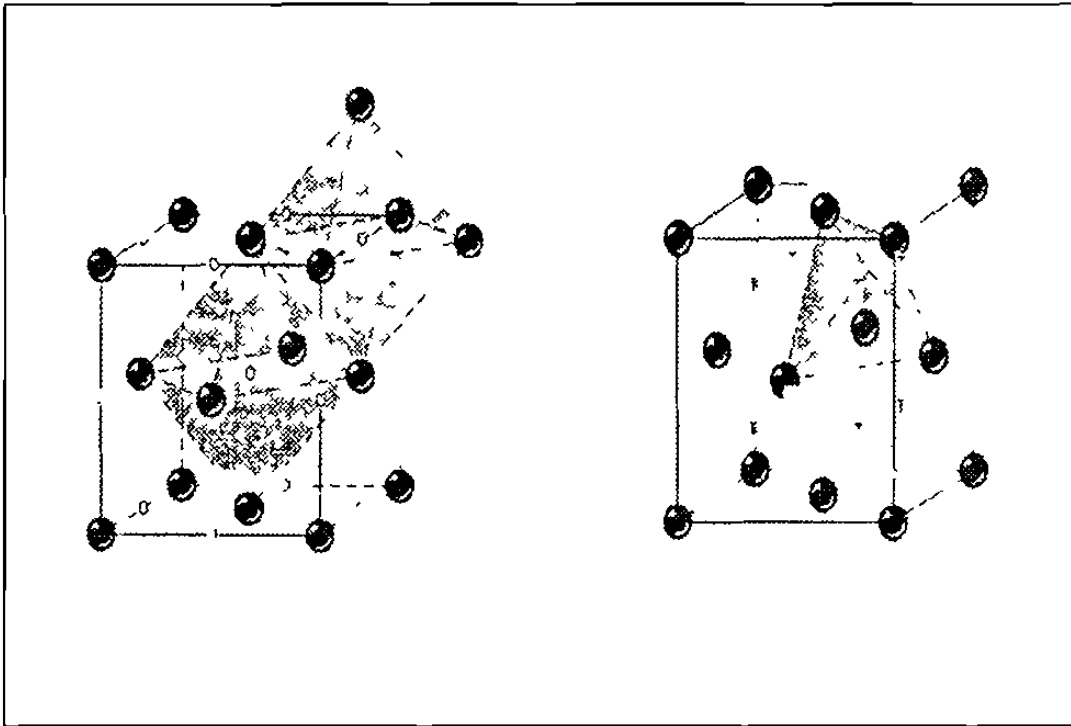


Figura 2.2 Tipos de huecos que presentan las estructuras cristalinas, los huecos octaédricos (O) y los huecos tetraédricos (T).

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. ⁶

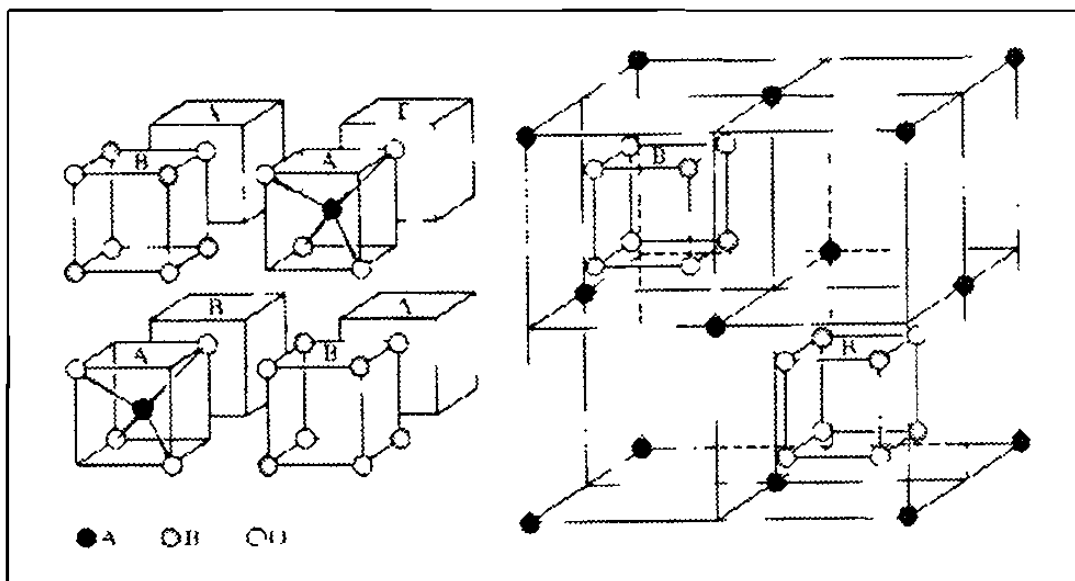


Figura 2.3 Representación esquemática de la estructura tipo espínela, donde A es el ion divalente, B³⁺ es el ion trivalente y O²⁻ es el oxígeno.

2.2.2 Sistema Al₂O₃ - MgO - CaO

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)

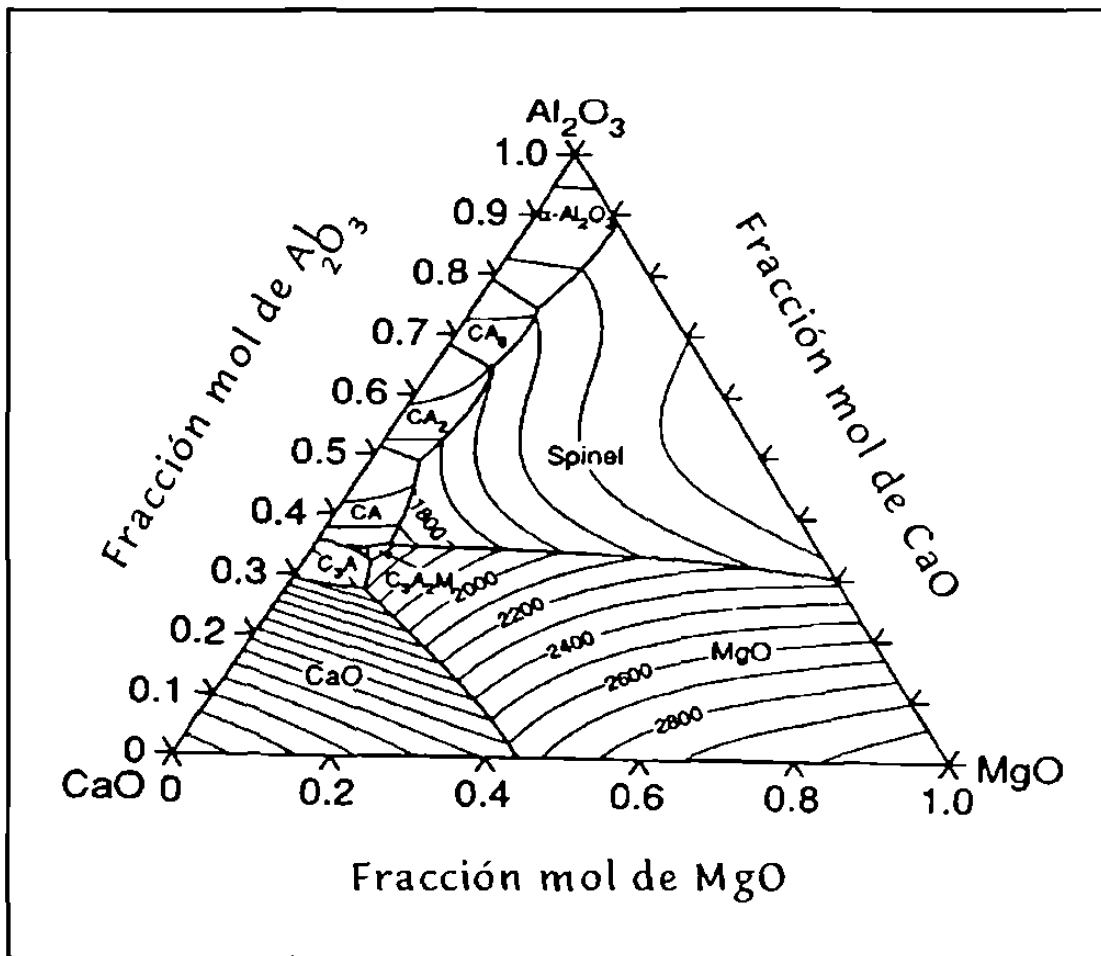


Figura 2.4 Representación esquemática del sistema Al₂O₃-MgO-CaO

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.¹¹⁾

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 $MgO-MgAl_2O_4$, remplazando a los de dolomita para el revestimiento de la línea de escoria en hornos de arco eléctrico y de cemento.

Los compuestos de $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ 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 térmico.
- * 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.

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.

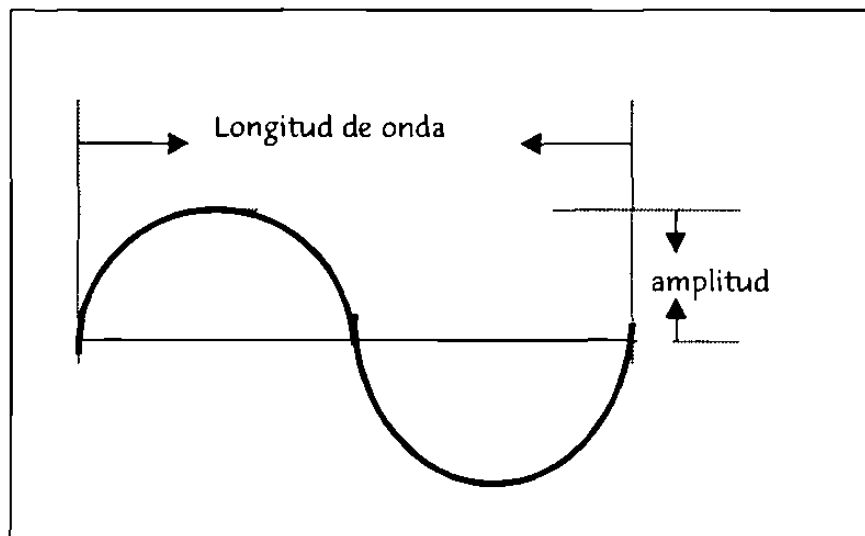


Figura 3.1 Representación esquemática de la onda senoidal (1 ciclo).

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 ⁵⁾

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.

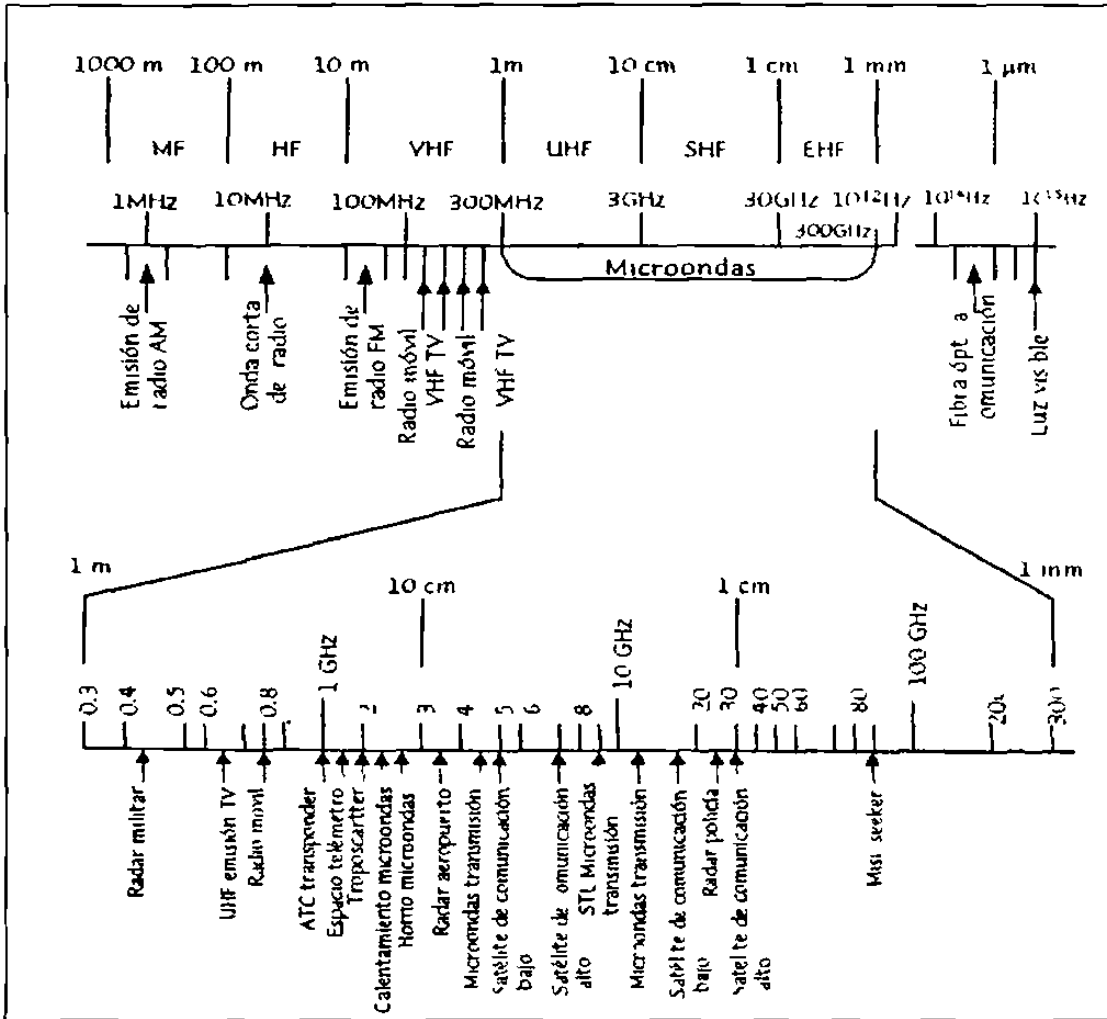


Figura 3.2 Representación esquemática del espectro electromagnético

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.

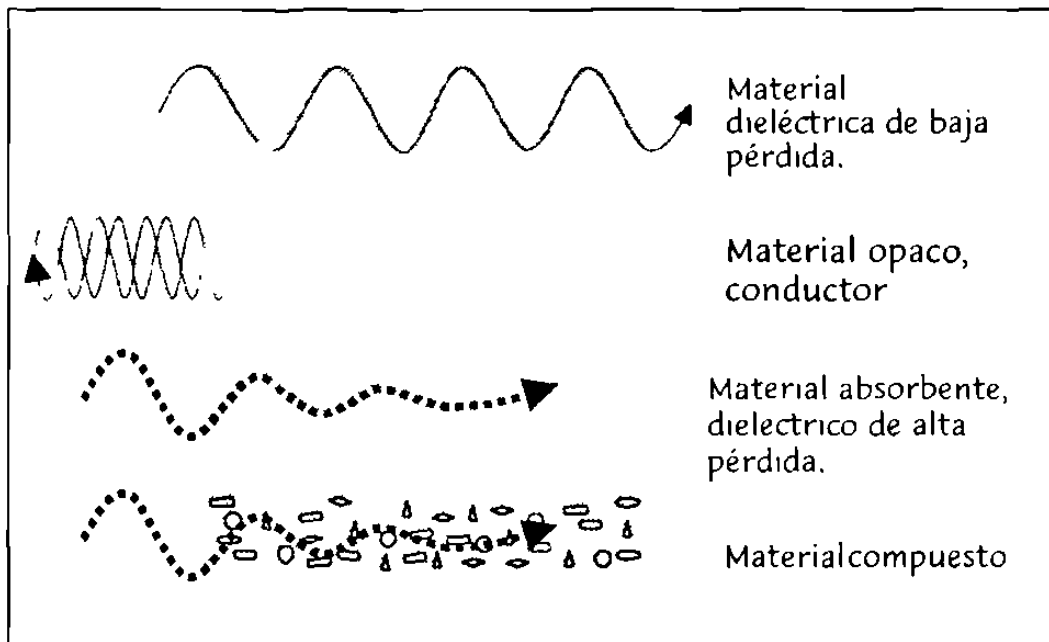


Figura 3.3 Representación esquemática de la interacción entre los materiales y las microondas

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. ^{[4][7]}

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 dieléctrica 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.¹⁴

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.¹⁸¹

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

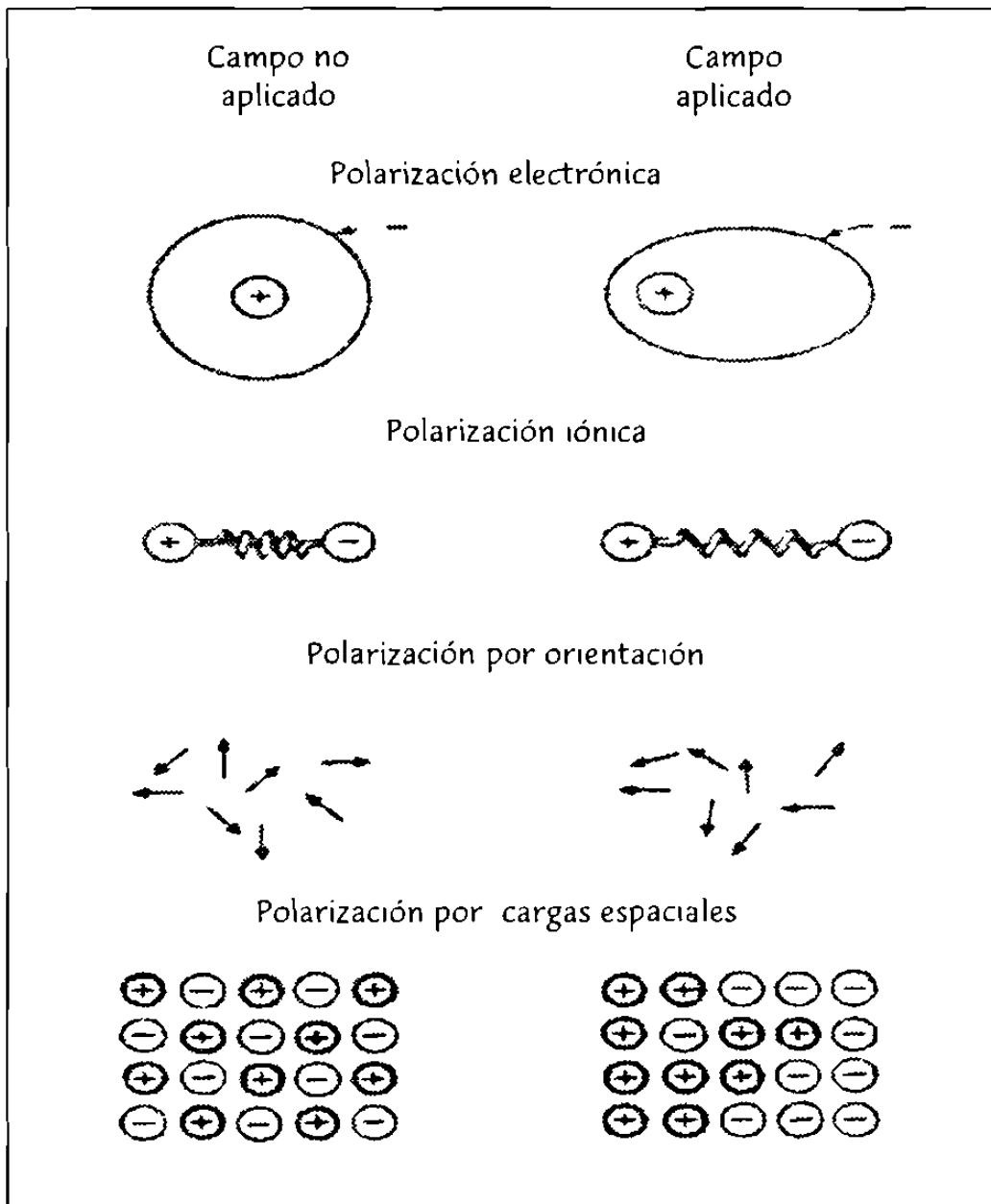


Figura 3.4 Representación esquemática de los mecanismos de polarización.

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 :

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

donde f : frecuencia de Hertz
 E : amplitud del campo eléctrico en volts/m
 ϵ : $\epsilon_r' - \epsilon_r''$, 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 temperatura³.

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, Palaiyh 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 las 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 colaboradores⁶⁻⁷, 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.

Originando así más investigaciones al respecto e abordadas 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. Zarek 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 espínela al utilizar ambos métodos de tratamiento térmico. - En si, los estudios de procesamiento de la espínela $MgAl_2O_4$ 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 espínela 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 $1400^{\circ}C$. 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 espínela 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 $MgAl_2O_4$, 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.

Las proporciones de las mezclas preparadas en relación estequiométrica de porcentaje en peso de 28.71:70.29:1 de MgO:Al₂O₃:CaO respectivamente se homogenizaron en un mortero de ágata, agregando acetona y moliendo hasta la evaporación total de la acetona, donde los óxidos 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).

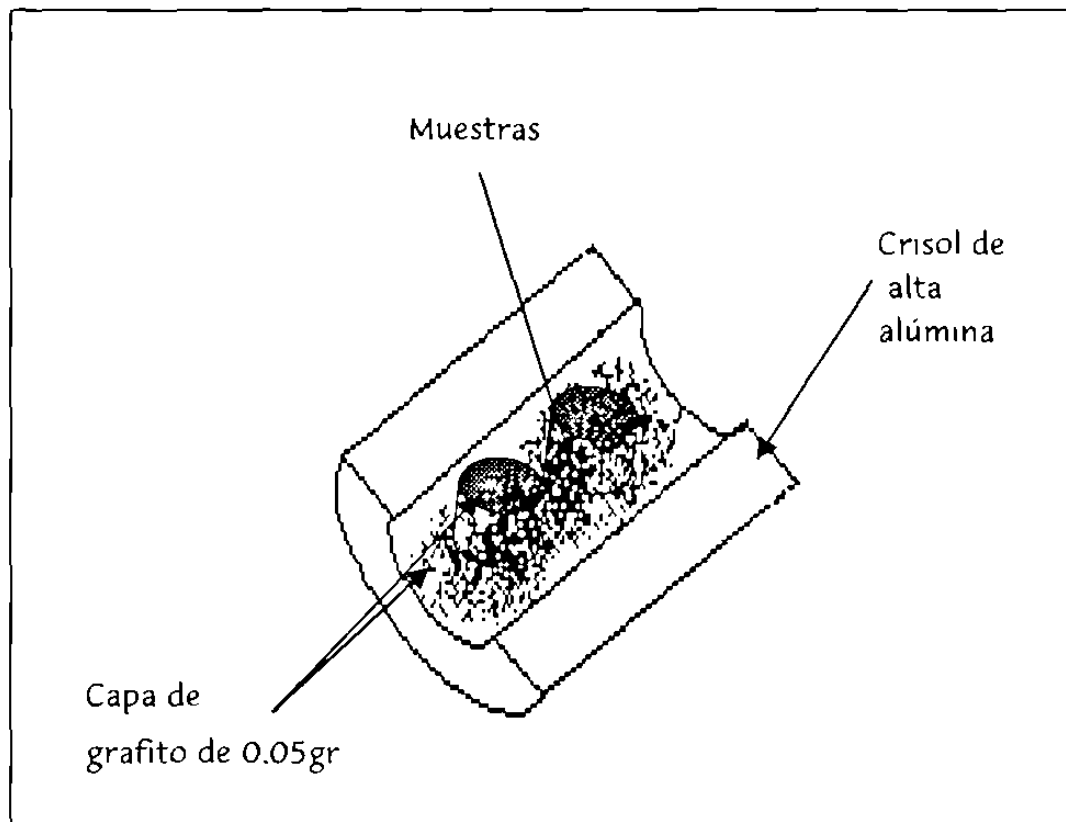


Figura 4.1 Representación esquemática del arreglo experimental de las muestras en los crisoles utilizados.

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.

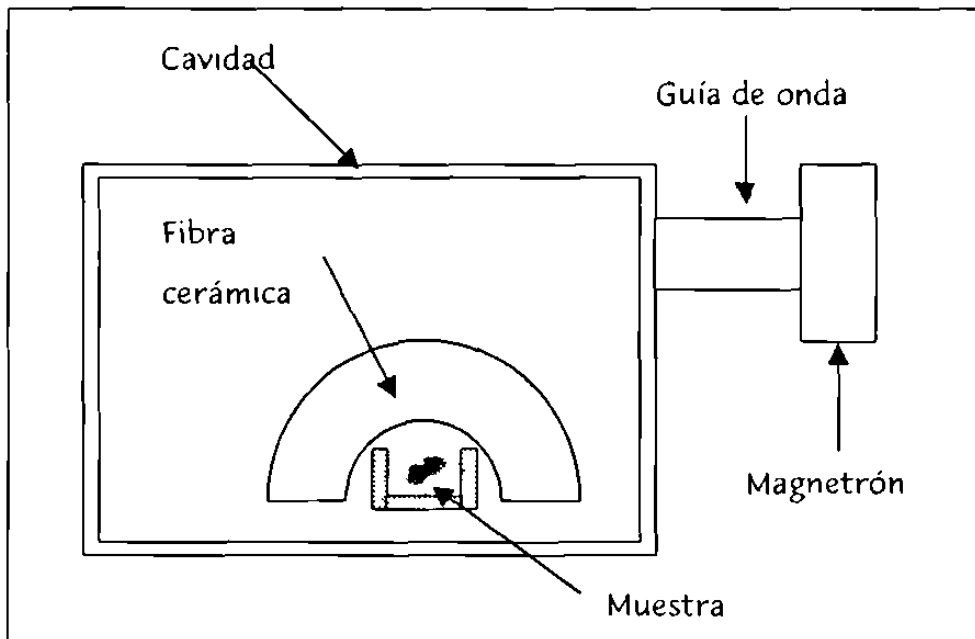


Figura 4.2 Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para el tratamiento con microondas.

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 análisis Oxford) y de bajo vacío (Marca Phillips, modelo XL 30, con análisis elemental por EDAX).

Para los análisis en el microscopio de alto vacío, las pastillas fueron recubiertas con oro para hacer la muestra más 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 vacío, una vez recubiertas las muestras con oro, se introdujeron a la cámara de vacío del MEB en la cual permaneció a vacío durante 10 minutos y después se realizó el análisis microestructural para ver la morfología de las distintas fases presentes.

4.4 Sinterización de $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

El MgAl_2O_4 previamente sintetizado, se molio (Molino marca Rocklabs) por un período 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 cerámicas compuestas de $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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 ³¹

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-831.¹