

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 $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, 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.

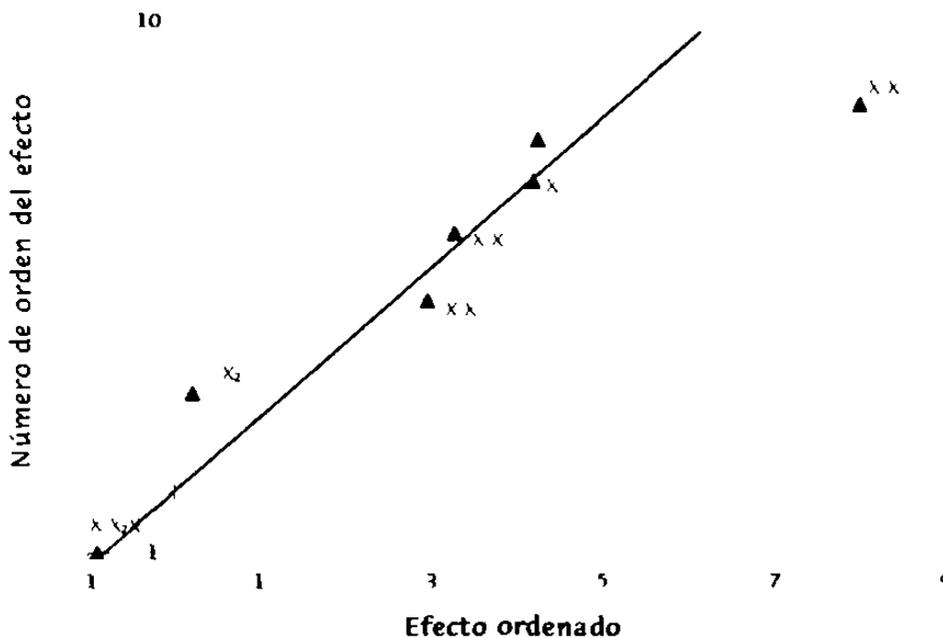


Figura 5.1 Representacion grafica de la probabilidad normal de acuerdo con los efectos de las variables (X_1 : tiempo, X_2 : compactación, X_3 : % en peso de CaO) e interacciones.

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

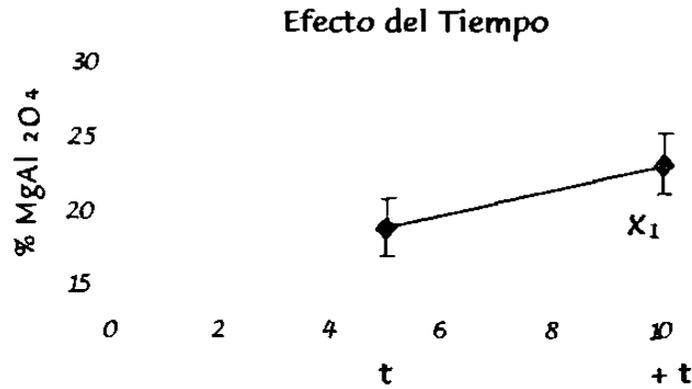
en las figuras 5.2 y 5.3, para observar el efecto de un factor dependiente del comportamiento de los demás factores

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.

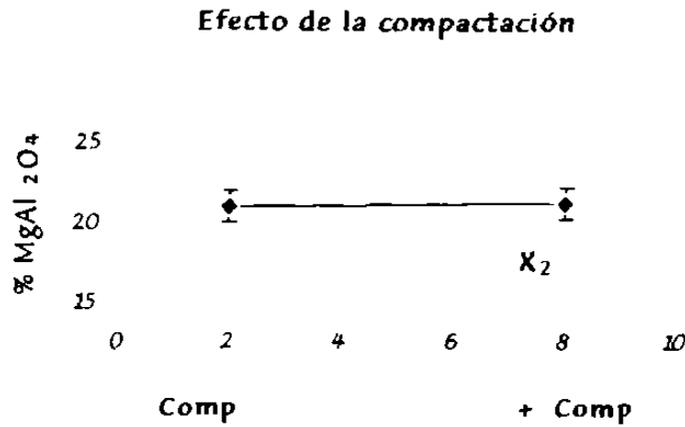
Por lo tanto, lo anterior denota la dependencia de la compactación en función del % CaO en peso, debido a ello se procedió a la realización de experimentos con mezclas de 17 % CaO en peso y una compactación intermedia de 320 MPa, para evaluar el efecto intermedio entre estas dos variables.

5.2.2 Síntesis por microondas

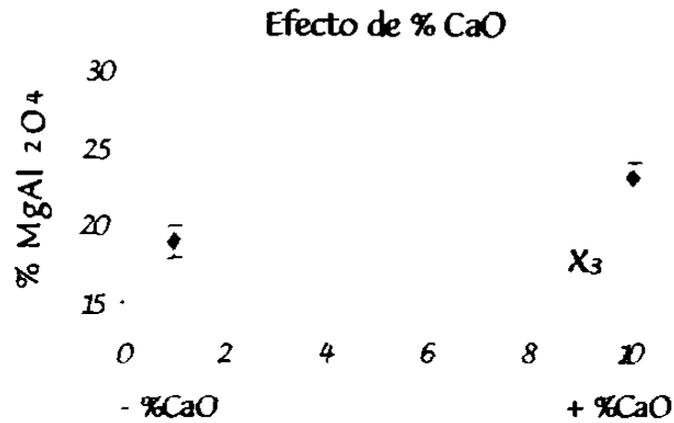
De acuerdo al resultado del diseño de experimentos de diagnóstico las muestras fueron expuestas a irradiación por microondas a potencias de 500, 600, 700 y 800 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos. Estas muestras experimentales fueron analizadas mediante difracción de rayos X para confirmar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



a) X : factor de tiempo



b) X : factor de compactación



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.

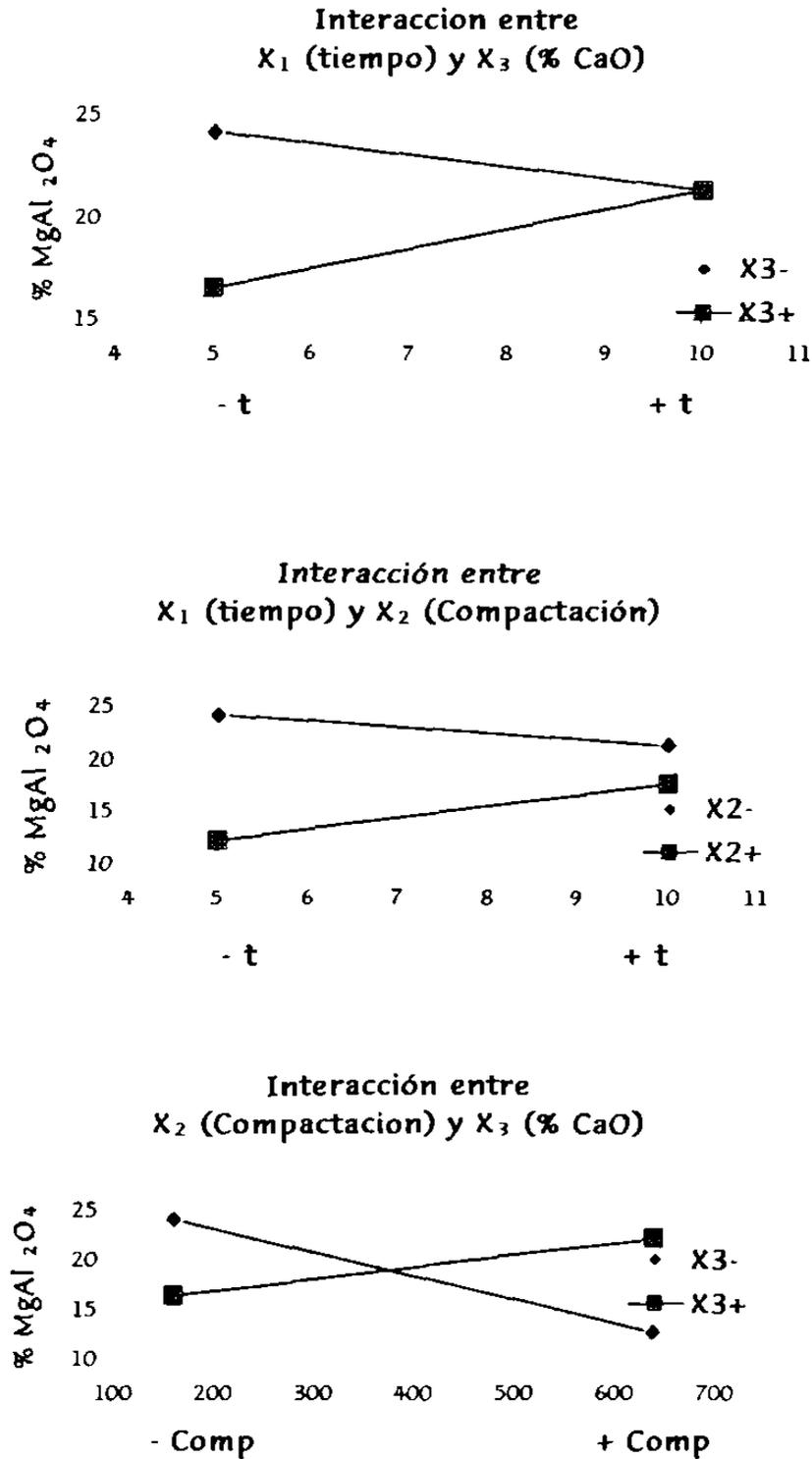


Figura 5.3 Representación gráfica de interacción entre las variables X_1 (tiempo), X_2 (compactación) y X_3 (%CaO)

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 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 (MgAl O₄), figura 5.4, presentando en todo el intervalo de tiempo analizado (2 a 10 minutos) la presencia de las fases de inicio: Al O₃, 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.

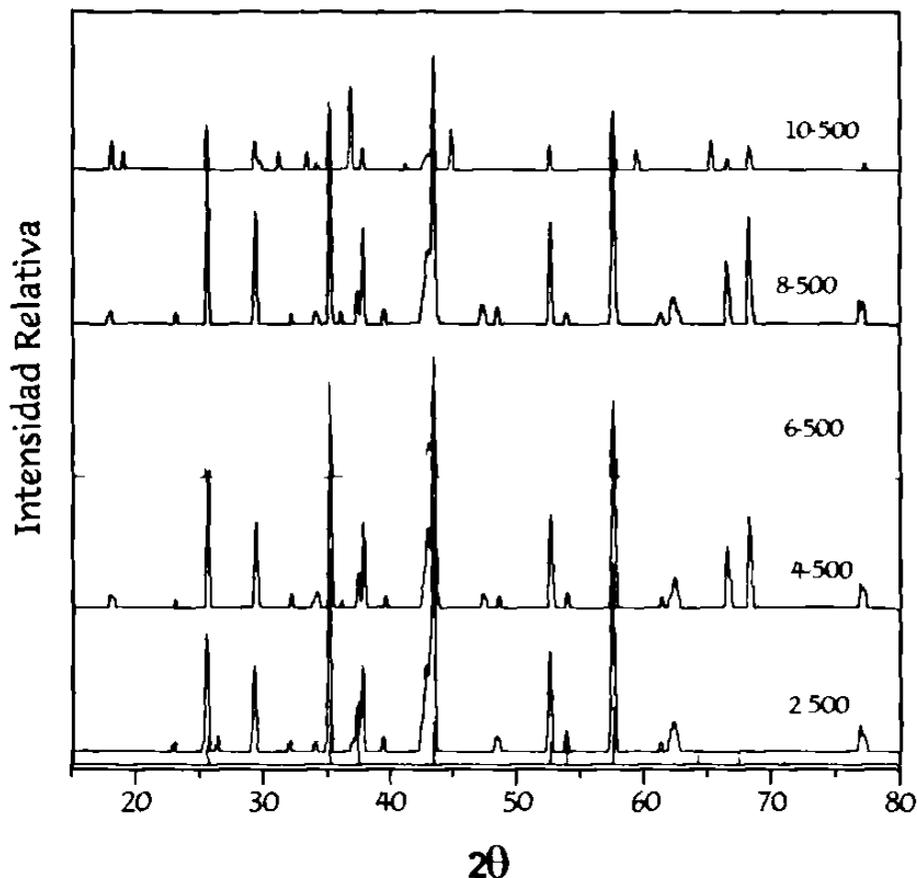


Figura 5.4 Patrón de DRX de las muestras irradiadas por microondas a una potencia de 500 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos.

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 MgAl₂O₄.

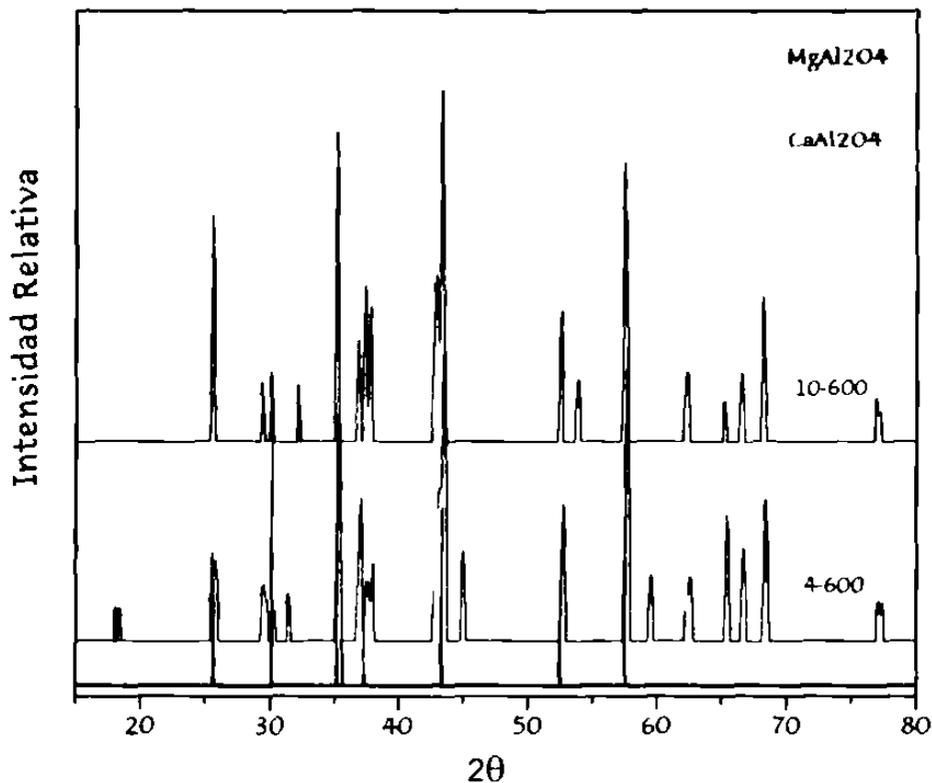


Figura 5.5 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 600 watt por periodos de tiempo de 4 y 10 minutos.

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 MgAl₂O₄ 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.

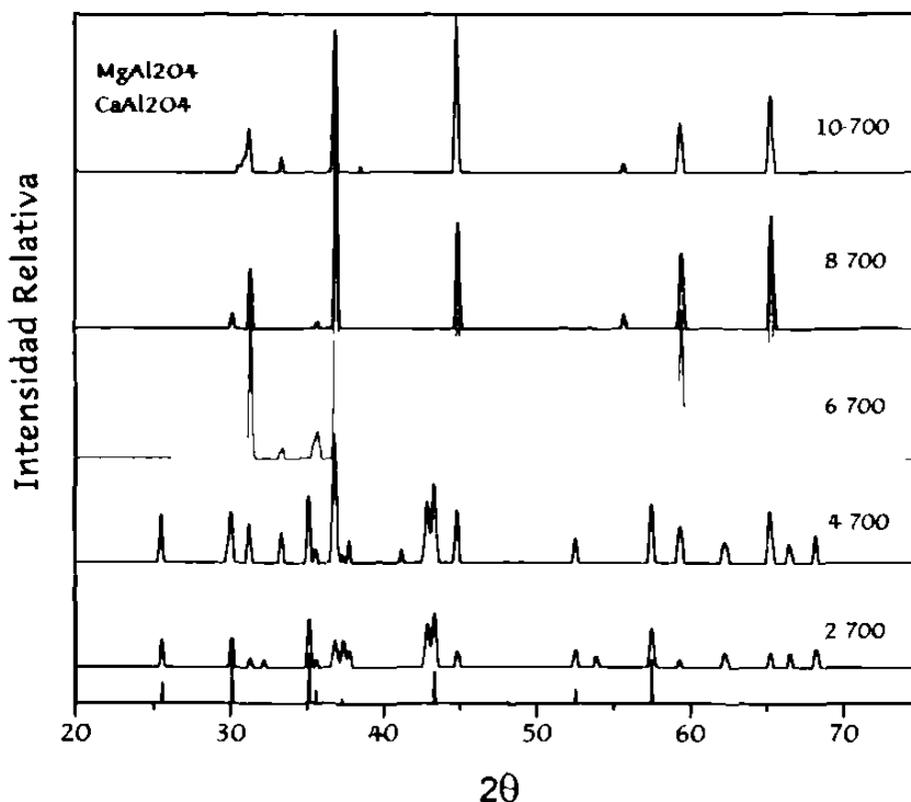


Figura 5.6 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 700 watt por periodos de tiempo de 2 a 10 minutos.

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.

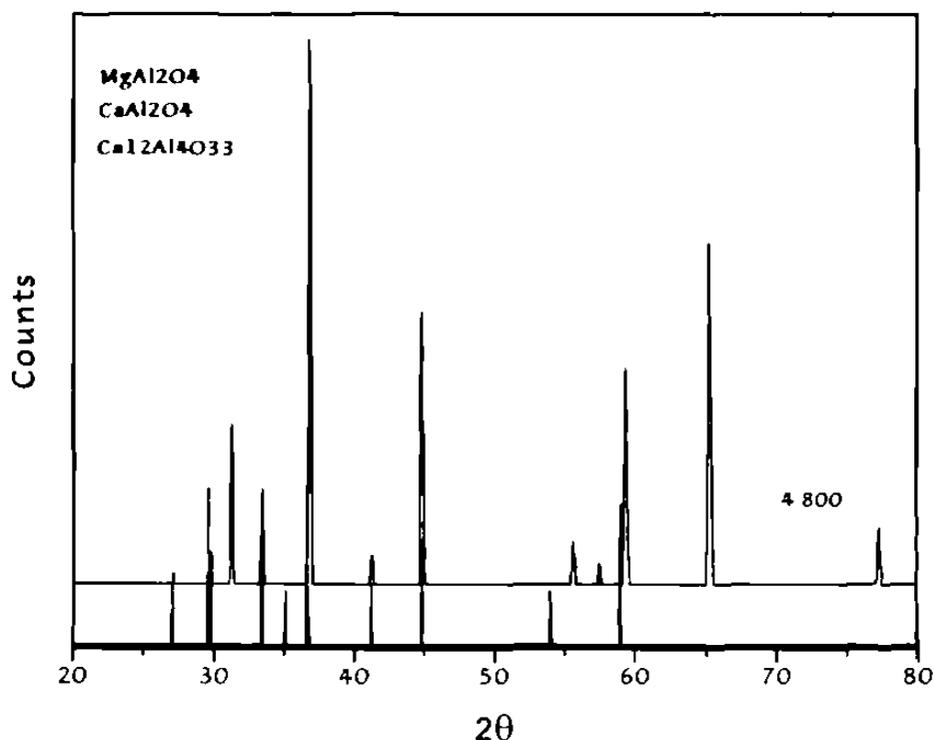


Figura 5.7 Patrón de DRX de muestras irradiadas por microondas a una potencia de 800 watt por periodos de tiempo de 4 minutos.

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.

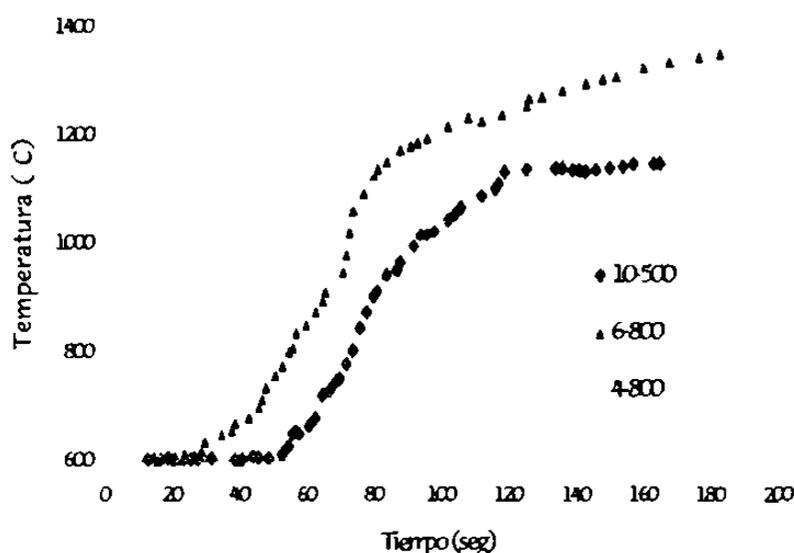


Figura 5.8 Gráficos de temperatura contra tiempo de diversas muestras irradiadas por microondas variando la potencia de 500 a 800 watt.

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

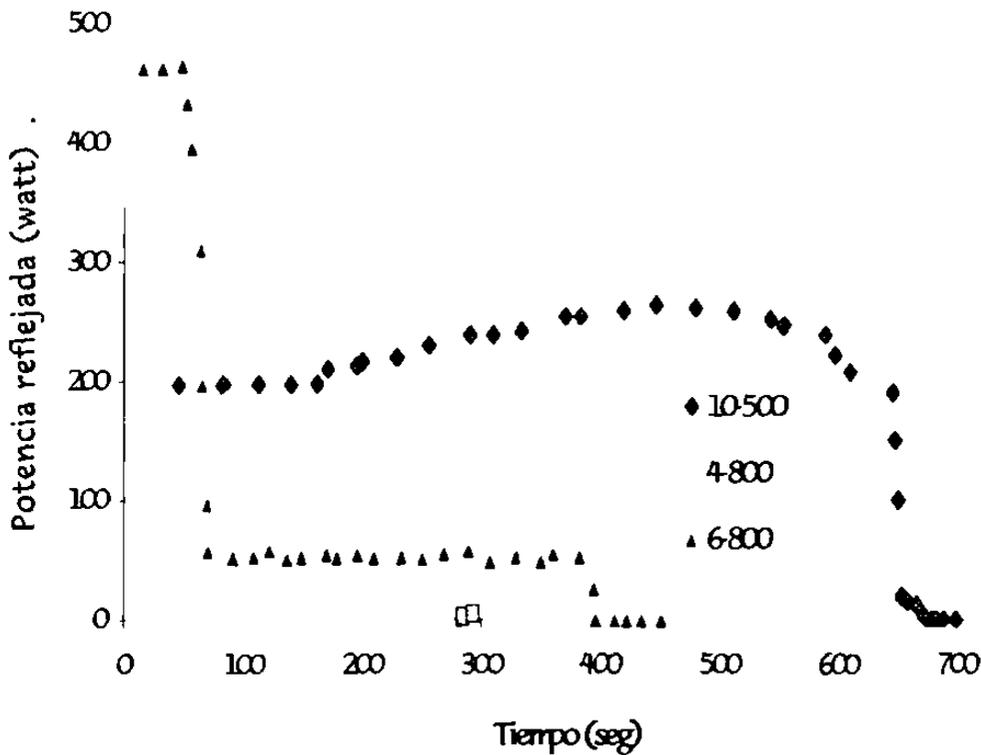


Figura 5.9 Gráficos de tiempo contra potencia reflejada de las muestras 10-500 y 6-800 irradiadas por microondas.

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 empiece 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 la zona 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.

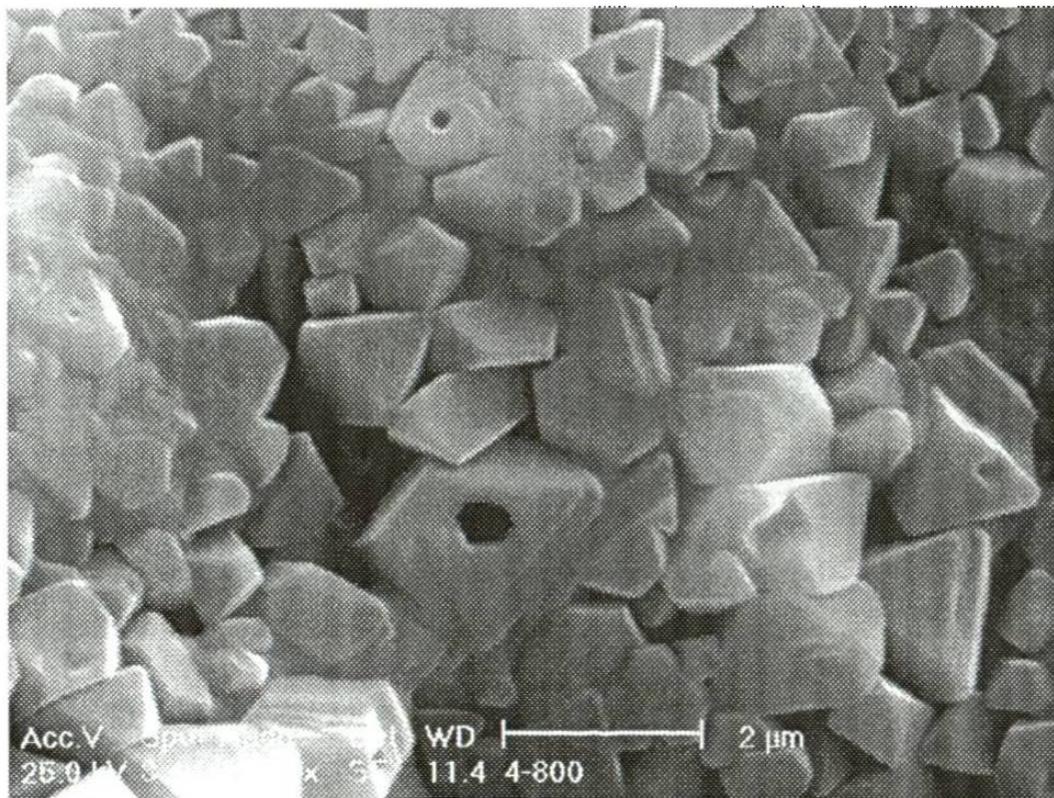


Figura 5.10 Imagen del MEB a 10000X de la muestra 4 800 en la región central.

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.

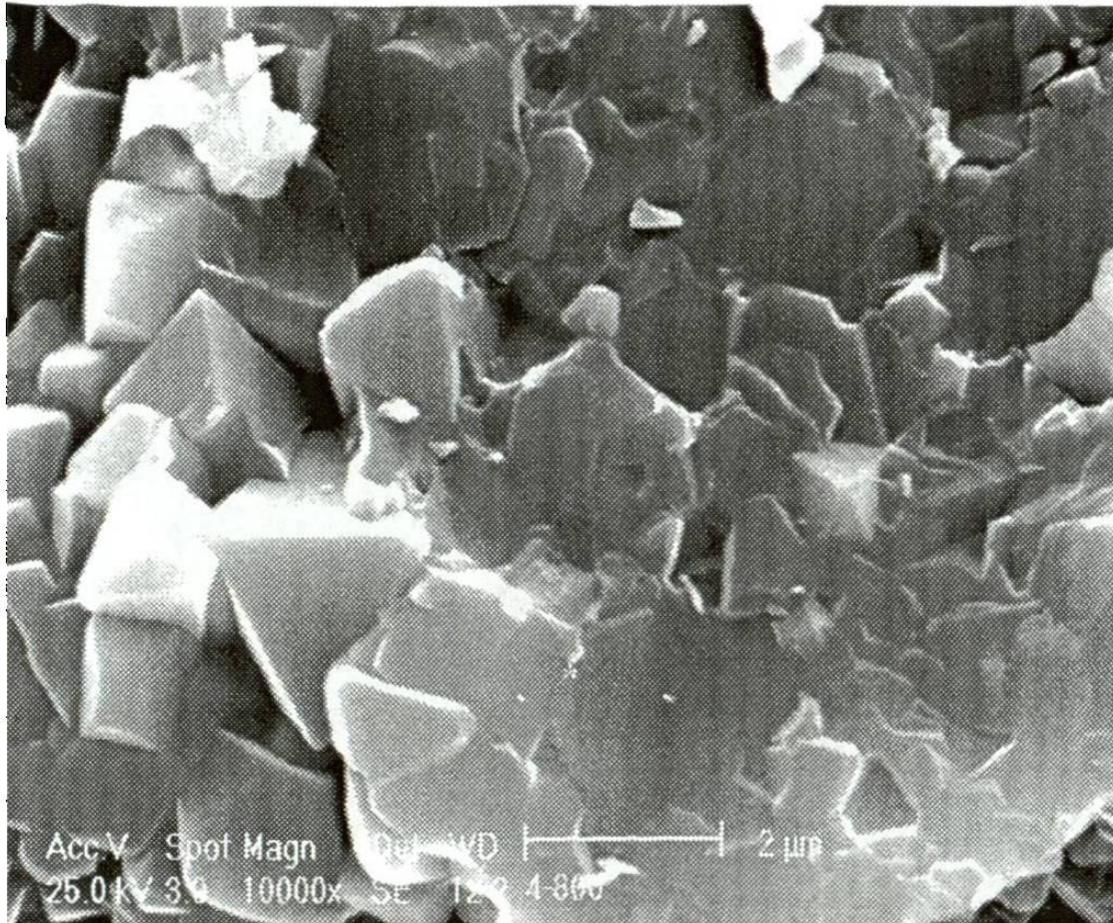


Figura 5.11 Imágen del MEB a 10000X de la muestra 4 800 en borde de la muestra (direccion rad al)

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).

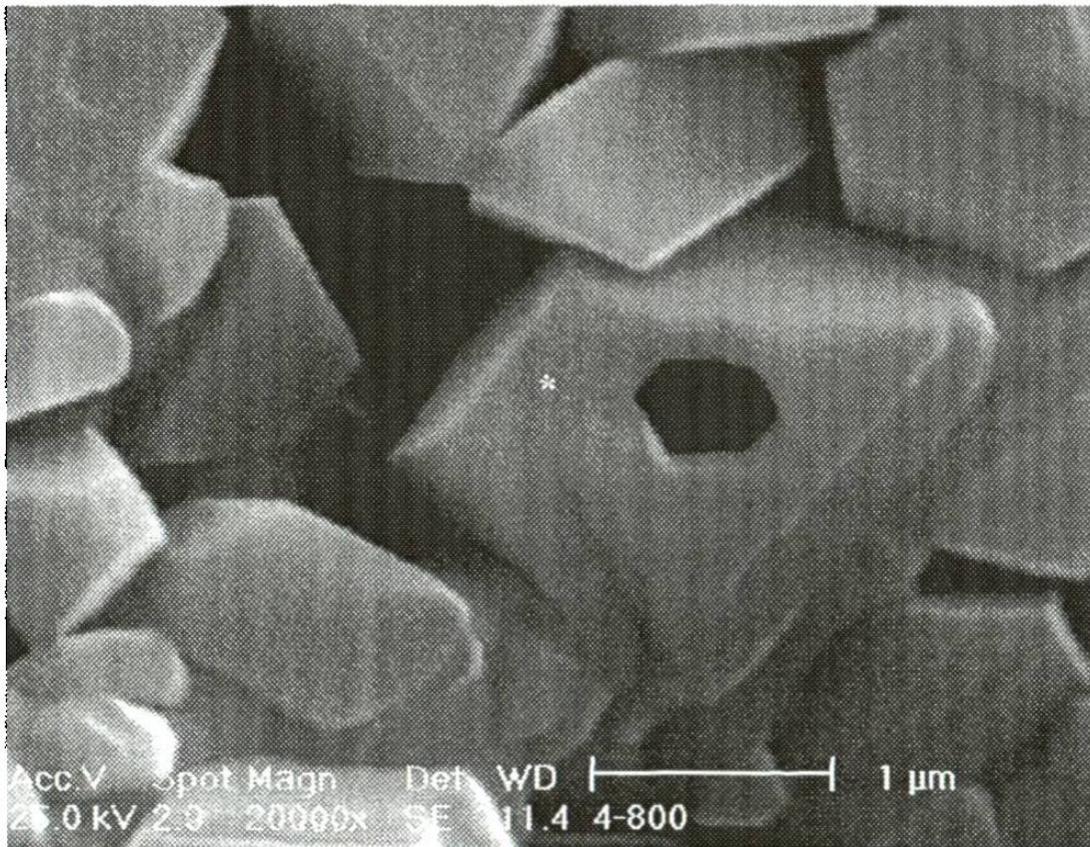


Figura 5.12 Imágen del MEB a 20000X de la espinela obtenida de la muestra 4 800 con una microestructura típ ca de la espinela y un tamaño de grano de 1 a 3 μm

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 fué 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.).

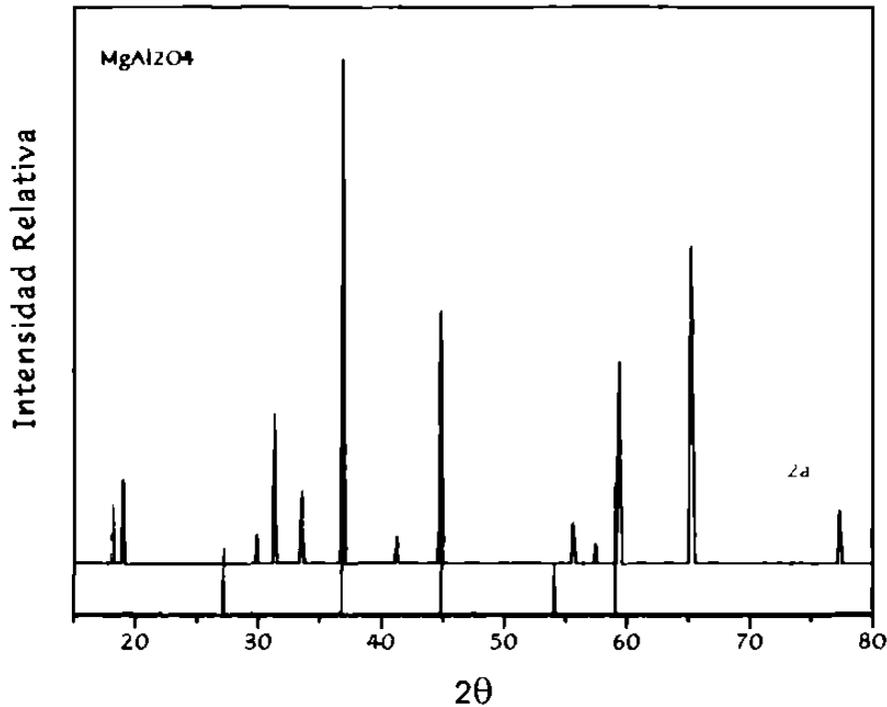


Figura 5.13 Difractograma de muestra tratada térmicamente a 1450°C por 96 horas.

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 según el pretratamiento 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 micrografía 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	

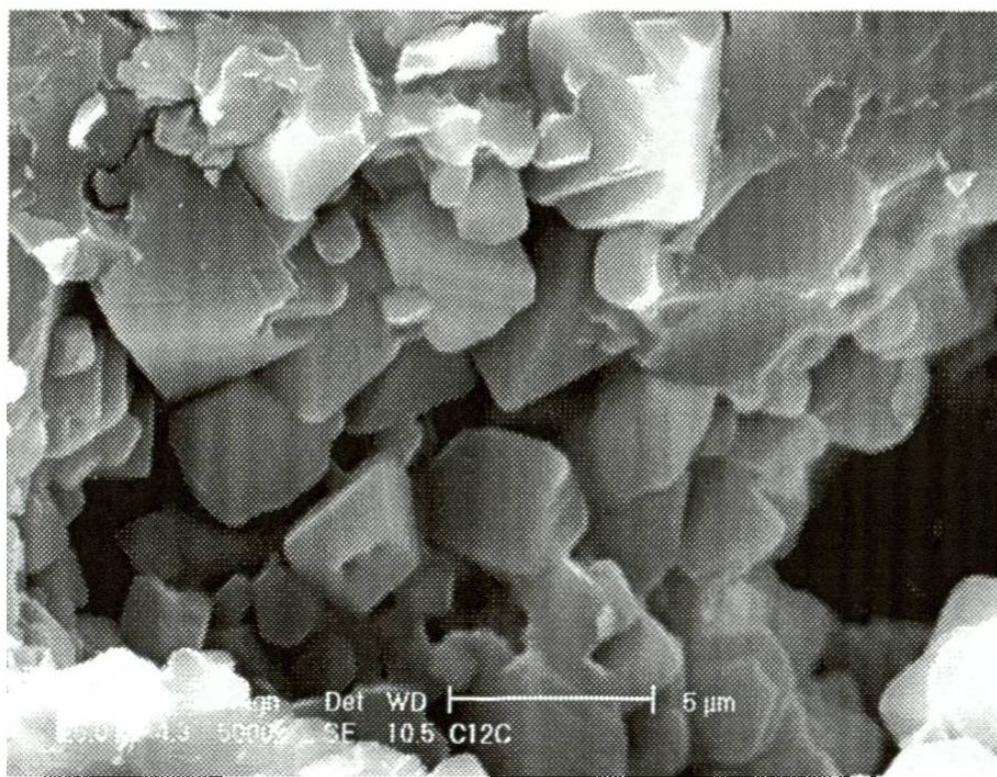


Figura 5.14 Imágen del MEB a 5000X de la muestra C-12 de la region central, tratada termicamente por el metodo convencional.

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

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

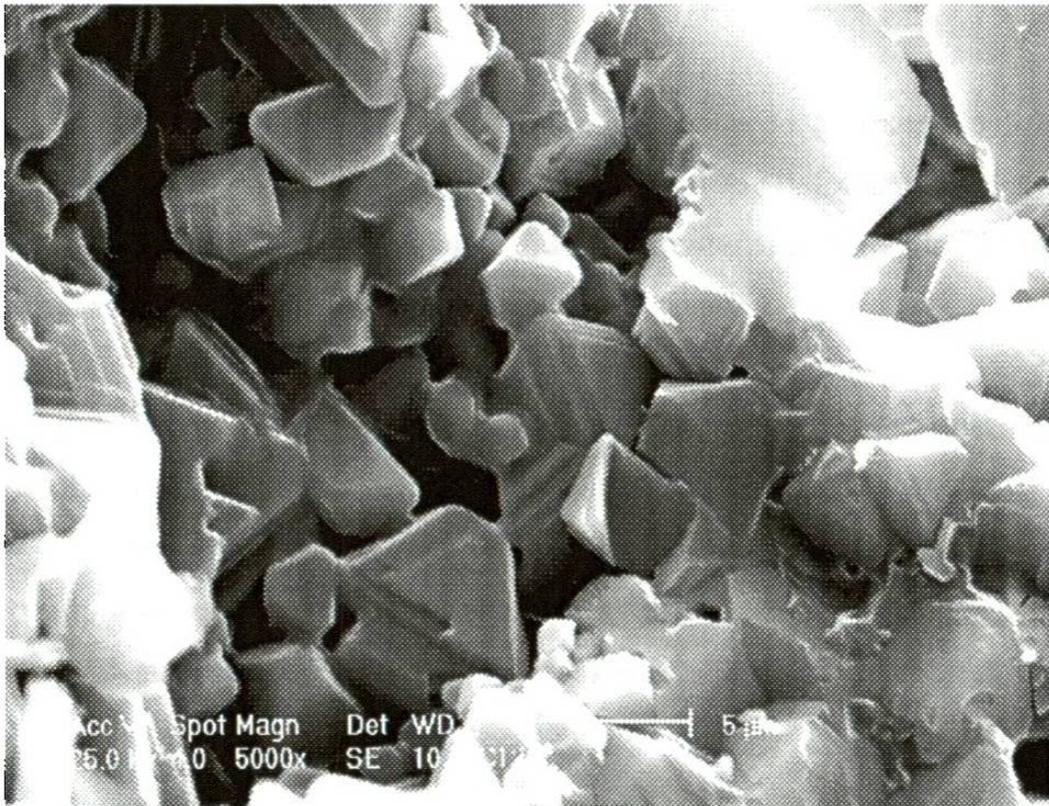


Figura 5.15 Imágen del MEB a 5000X de la muestra C-12 del borde de la muestra (dirección radial) tratada térmicamente por el método convencional.

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 M_{cmws} con un contenido MgAl_2O_4 pre sintetizado y las nombradas como M_{cmwe}, 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 Mmws ($MgAl_2O_4$ pre sinterizado) y Mmwe (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					
Mmws-1	90		10		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$	168	1.1	1200-1400	2.65
Mmws-3	50		50		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ Al_2O_3	170	3.2	1200-1400	2.33
Mmws-5	10		90		$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ Al_2O_3	192	3.8	1000-1200	2.04
Mmwe-1		25.8	73.3	0.9	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{3.3}$ Al_2O_3	183	2.4	1200-1400	1.92
Mmwe 3		14.4	85.1	0.5	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{3.3}$ Al_2O_3	185	3.8	1300-1500	1.38
Mmwe-5		2.9	97	0.1	$MgAl_2O_4$ $CaAl_2O_4$ $Ca_{1/2}Al_4O_{3.3}$ Al_2O_3	197	4.3	1200-1400	1.09

Analizando la influencia de la alúmina sobre la densidad final de las muestras Mmws 1, Mmws-3 y Mmws 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_4). 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⁾

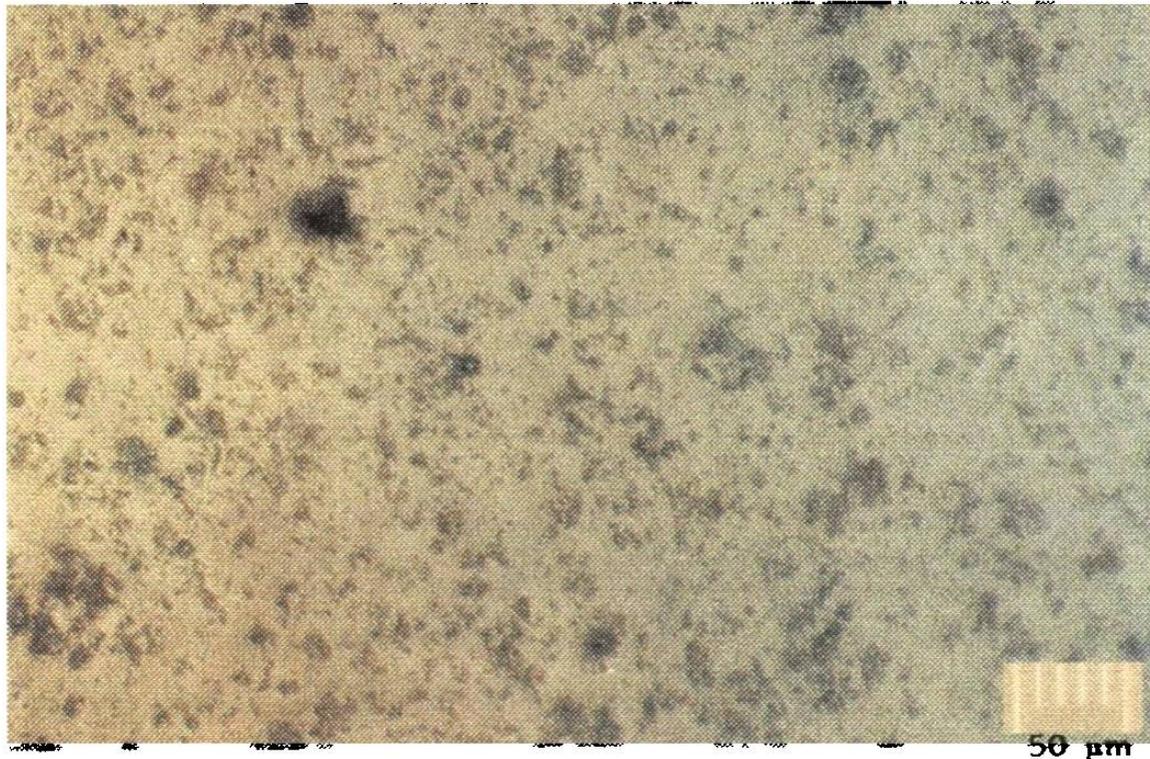


Figura 5.16 Imagen de microscopía óptica de la muestra **Mcmws-1** donde se observan porosidades pequeñas menores a $10\mu\text{m}$.