

Sin embargo, observando la energía que absorben las muestras **Mcmws** y **Mcmwe** se aprecia que al ir aumentando la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , va en incremento la energía absorbida de las mismas, así como también el tiempo de residencia de estas a una temperatura máxima aproximada de  $1400^\circ\text{C}$ , lo cual, como ya se mencionó anteriormente en la sección 5.2.2, sabemos que este tipo de comportamiento es debido a que la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es buen absorbedor de irradiación de microondas a partir de los  $600^\circ\text{C}$ , por lo tanto al irse incrementando la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , su poder de absorción irá también en incremento.<sup>26</sup>

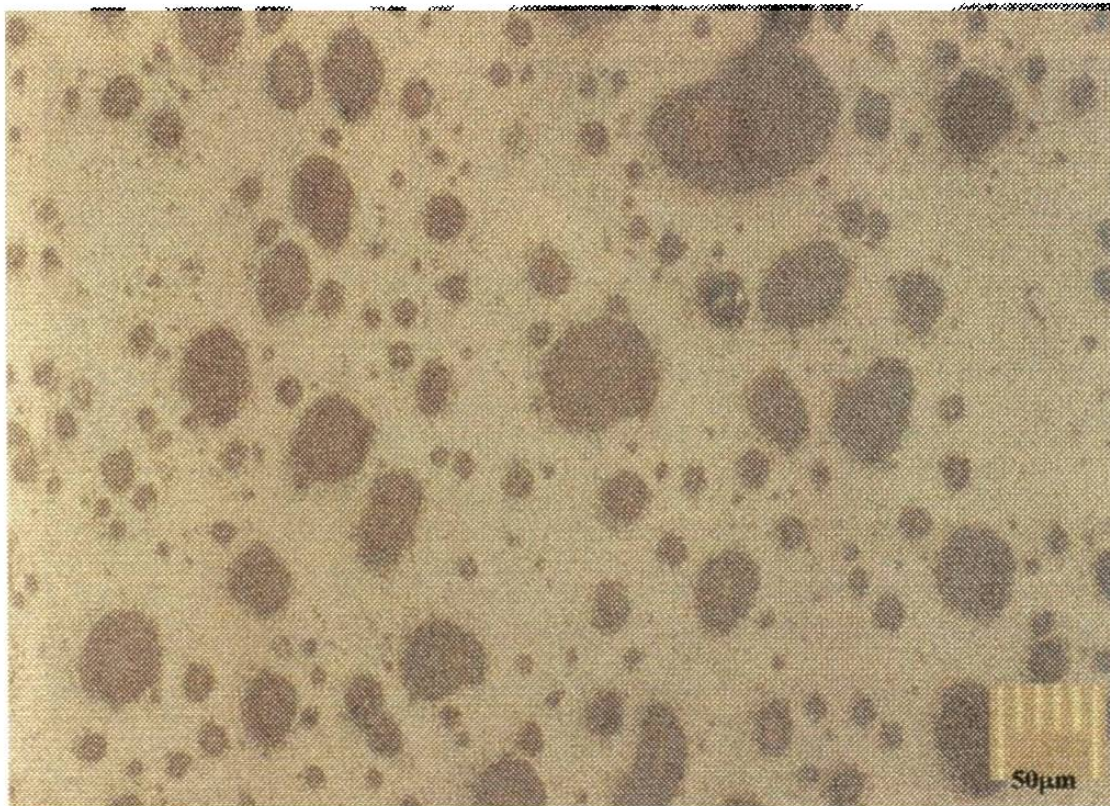


Figura 5.17 Imágen de microscopía óptica de la muestra **Mcmwe 1** donde se observan grandes porosidades variando de 30 a  $100\mu\text{m}$ .



### 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  $Al_2O_3$ .

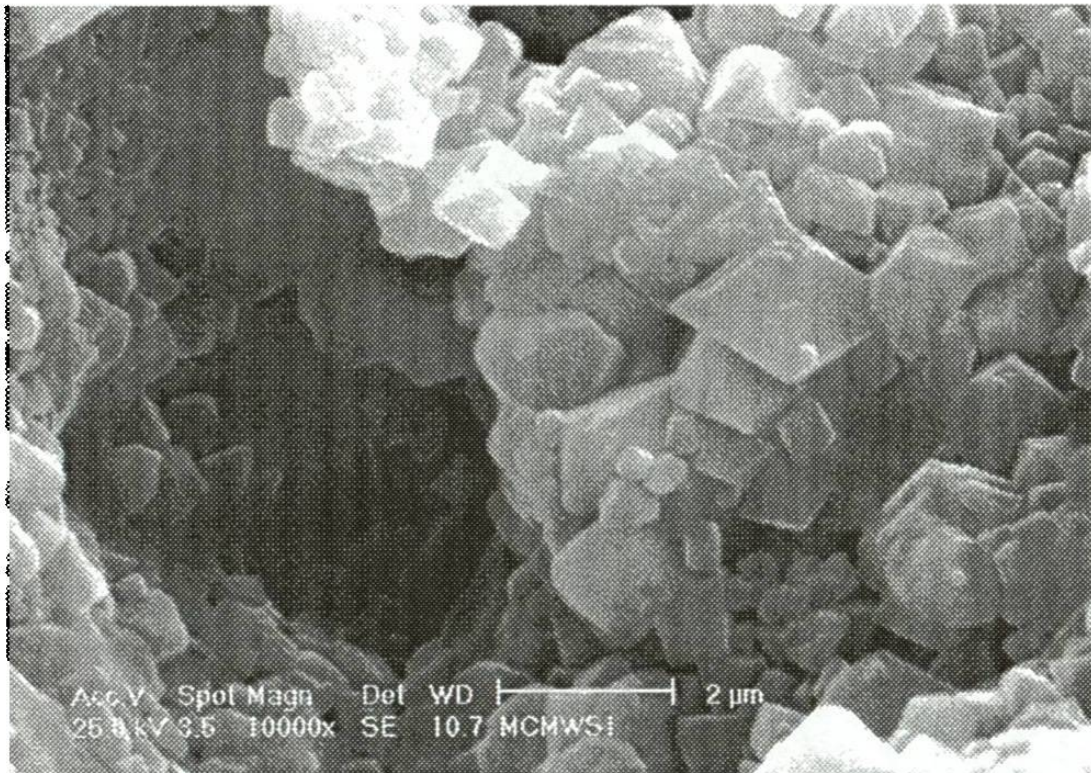


Figura 5.18 Imágen del MEB de la muestra Mcmws-1 donde se observa la microestructura típica de  $MgAl_2O_4$  con un tamaño de grano variando de 3 a  $10\mu m$ .



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 -

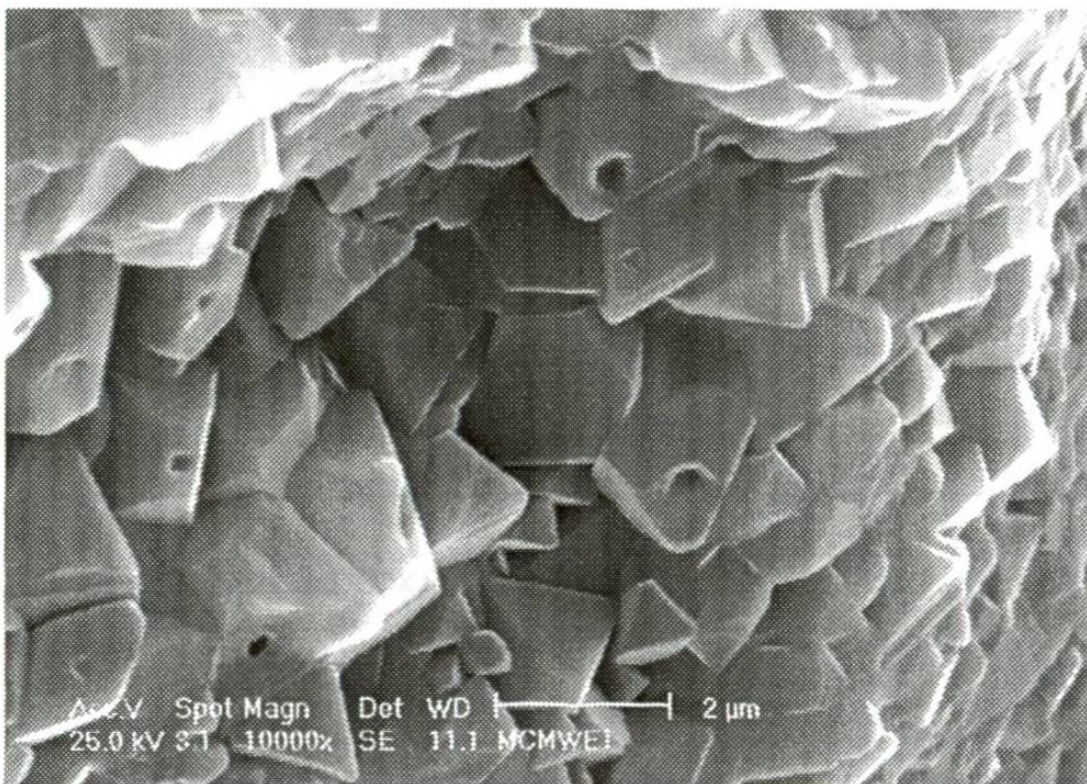


Figura 5.19 Imágen del MEB de la muestra Mcmwe-1 donde se observa la microestructura típica de  $MgAl_2O_4$ , con un tamaño de grano var ando de 3 a  $10\mu m$ .

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 ( $1100^\circ C$ )<sup>43</sup>

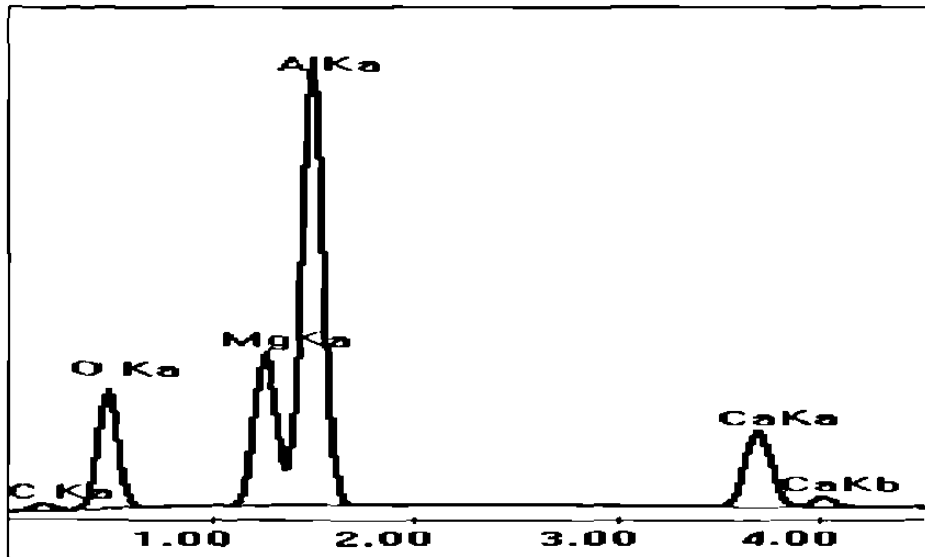


Figura 5.20 Análisis del EDX de la muestra Mcmwe-1 donde se aprecia la proporción de calcio presente de acuerdo al análisis puntual.

### 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 operación<sup>9</sup>, 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.<sup>11</sup>

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 Mcmws ( $MgAl_2O_4$  pre-sinterizado) y Mcmwe (in-situ) tratadas termicamente por microondas.

Nombre muestra	Proporcion en %P de las fases encontradas				HV	TMA $\times 10^6$
	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$	$Al_2O_3$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$		
Mcmws-1	80	15	5	-	715	1.36
Mcmws-3	48	27	25	-	844	11.4
Mcmws-5	11	13	76	-	706	7.97
Mcmwe-1	55	25	8	12	1135	1.76
Mcmwe-3	36	40	15	9	1122	6.03
Mcmwe-5	10	44	36	10	877	10.6

En contraste con las muestras experimentales Mcmwe, 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.

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 térmica 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.<sup>45</sup>

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  $15 \times 10^{-6}$  a temperatura elevada, siendo característica de cada óxido, como se muestra en la tabla 5.6.

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

Fase	Coeficiente 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.<sup>43</sup>

### 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 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y aluminatos de calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) 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.



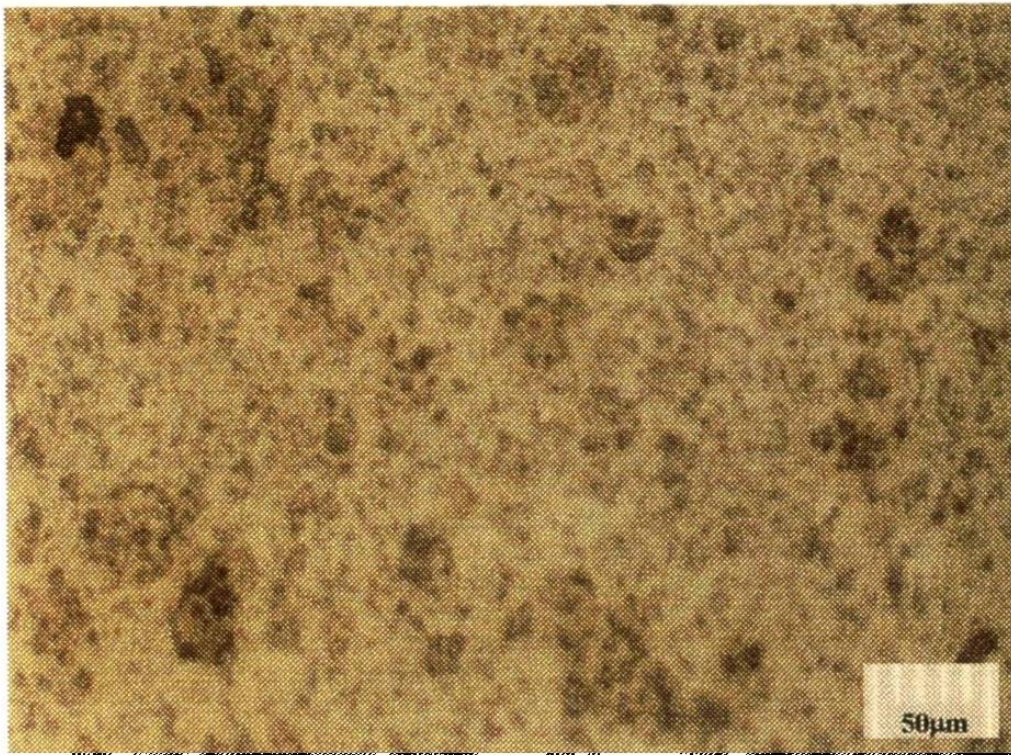


Figura 5.21 Imágen de microscopía óptica de la muestra Mccs-1 donde se observa porosidades entre 10 y 20µm.

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 10µm 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.<sup>26</sup>

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:  $CaO$ ,  $\rho_{final}$ : densidad final.

Nombre muestra	Composición inicial en % P				Fases encontradas después del tratamiento térmico	$\rho_{final}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
	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



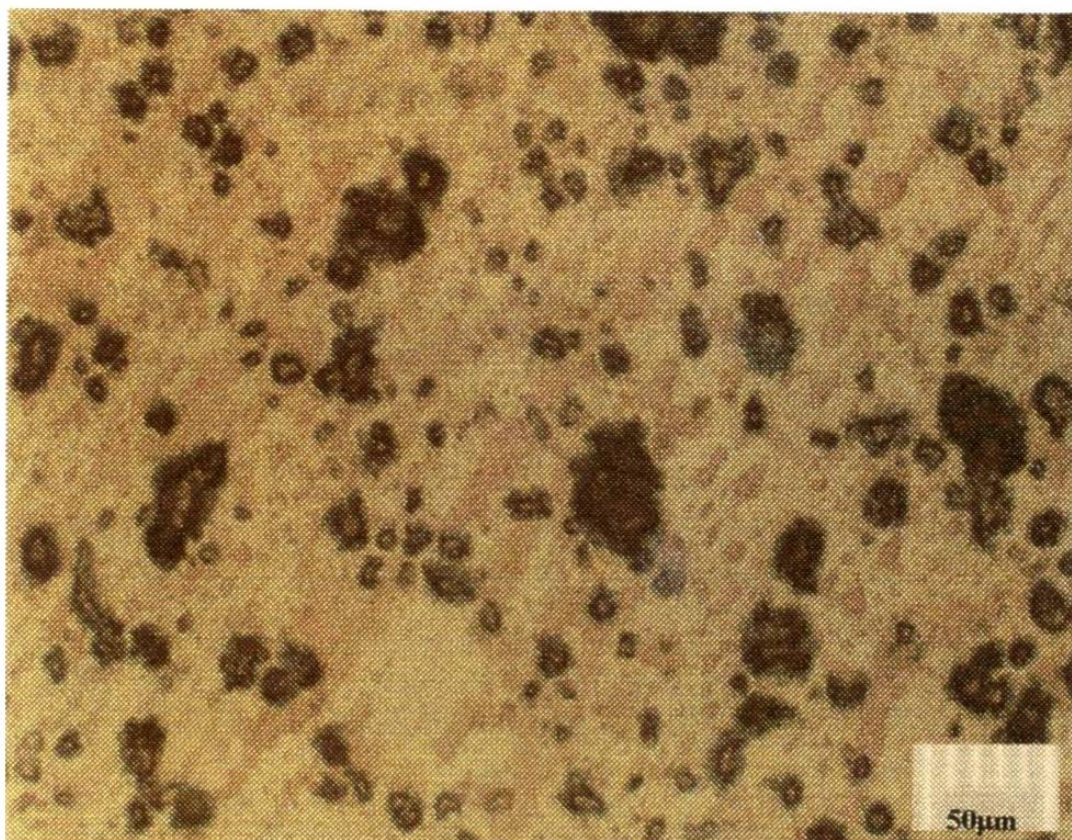


Figura 5.22 Imágen de microscopía óptica de la muestra Mcce-1 donde se observa porosidades de tamaño menor a  $10\mu\text{m}$ .

### 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\mu m$  y un grano mayor a 10  $\mu m$  (aluminatos de calcio) de coloración clara.



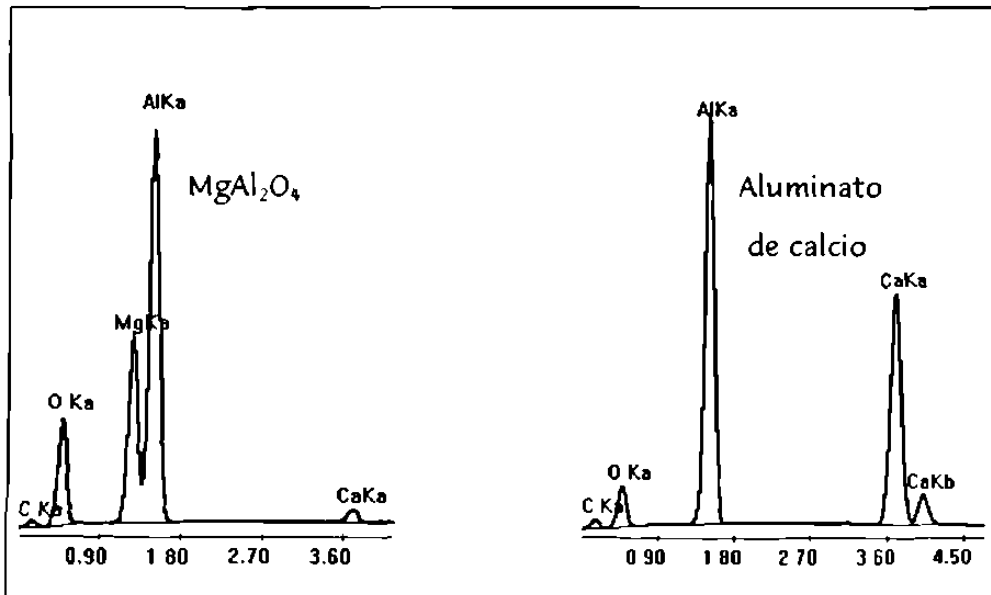


Figura 5.24 Análisis de EDX de la muestra Mcce-1 donde se aprecia al lado izquierdo, la presencia de los picos característicos de la Espinela, por lo tanto al lado izquierdo se aprecia los de aluminatos de calcio teniendo también la diferencia del tamaño de grano de la que fue tomado el análisis, el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

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 $\mu\text{m}$  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.<sup>4 4</sup>

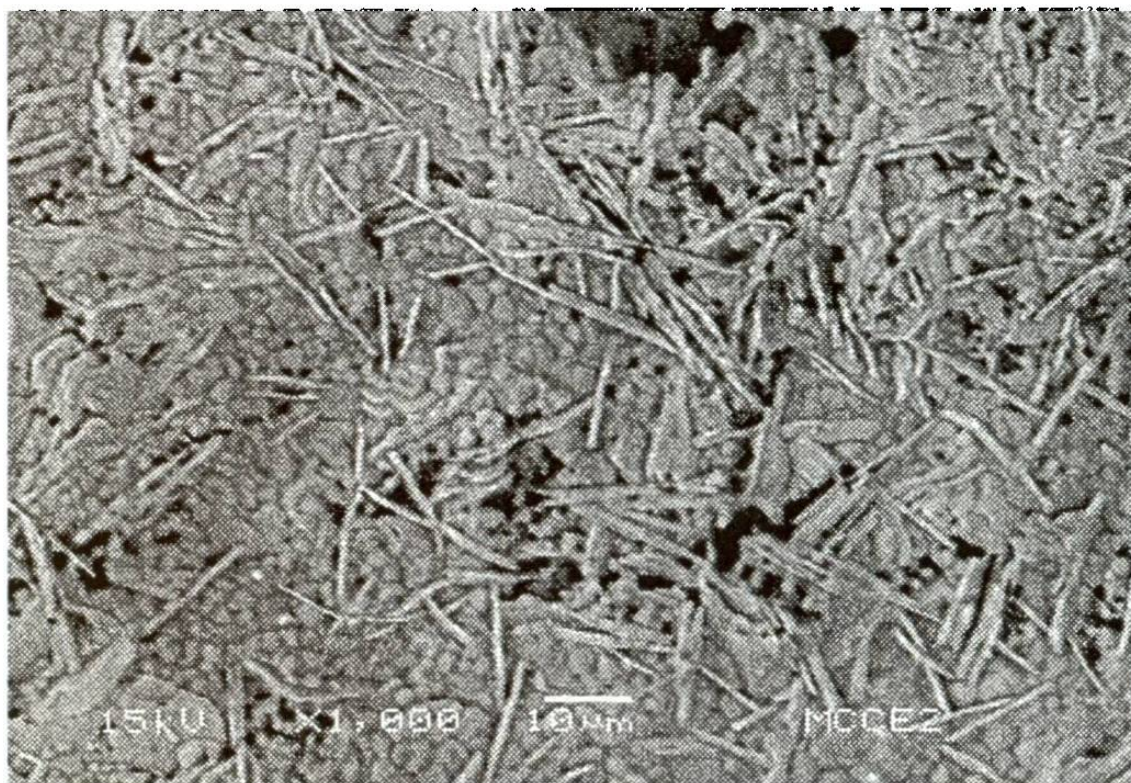


Figura 5.25 Imágen de MEB de la muestra Mce 3 donde se observan dos tipos de morfología, un grano pequeño ( $MgAl_2O_4$ ) de coloración gris con tamaño de grano de 1 a 5  $\mu m$  y un grano tipo aguja con tamaño de 10  $\mu m$ , (aluminatos de calcio) de coloración clara.

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.

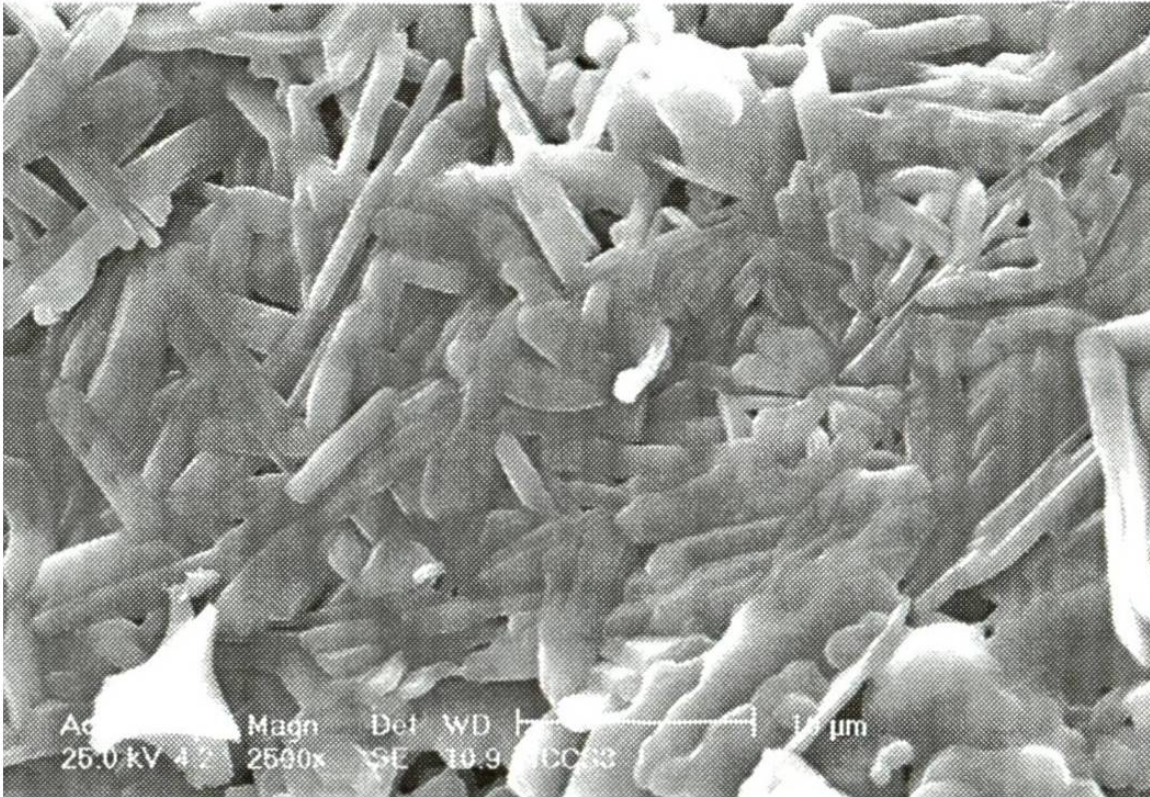


Figura 5.26 Imágen de MEB de la muestra Mccs 3 donde se observa un tipo de morfología, el de tipo aguja de coloración gris (alum nat s de calcio) con un tamaño de grano de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

### 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. <sup>43</sup>

Tabla 5.8 Comparativo de las propiedades: expansión térmica y microdureza Vickers entre las muestras Mccms ( $MgAl_2O_4$  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.