

Capítulo 5

Resultados

5.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de los análisis del diseño de experimentos de diagnóstico, microscopía óptica y electrónica, difracción de R-X, cálculos de energía y determinación de densidades aparentes practicados sobre las muestras procesadas de acuerdo al procedimiento experimental planteado anteriormente, así como un análisis óptico comparativo sobre muestras obtenidas por electrofusión.

5.2 Circonato de Calcio (CaZrO_3)

Análisis de Diseño

Aunque uno de los resultados más importantes al procesar materiales es el grado de reacción, en el presente estudio se demostró, como se verá

posteriormente (sección 6.2), que prácticamente se lograba el 100% de reacción en todas las muestras, excepto aquellas en las cuales el proceso tuvo que detenerse debido a formación de puntos calientes en la cavidad; es por ello que se determinó realizar un análisis relacionado con las temperaturas máximas alcanzadas y posteriormente analizar la densidad aparente de las muestras en función de la temperatura máxima lograda.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de temperatura máxima (T_{\max}) alcanzada en los experimentos de la tabla de diseño planteada en el capítulo anterior.

Para determinar la variable que tuvo mayor peso de acuerdo al diseño de experimentos de diagnóstico planteado en el capítulo anterior, se realizó un análisis de probabilidad normal. En la figura 5.1 se presenta el gráfico de probabilidad normal construido con los resultados (Tabla 5.1). Aunque en la figura 5.1 se denota claramente que la variable de mayor peso fue el nivel de potencia, hecho bastante obvio desde el punto de vista energético, es conveniente analizar el comportamiento individual de cada variable (fig. 5.2) así como las interacciones entre cada una de ellas (fig. 5.3) para denotar si el efecto de un factor depende del comportamiento de alguno de los otros factores.

En la figura 5.2 se observa que el factor de compactación no tiene un efecto significativo en la temperatura máxima alcanzada ya que la pendiente es casi cero, contrario al factor de potencia donde se observa una marcada pendiente positiva conforme se aumenta el nivel de potencia, en tanto que con respecto al factor de masa, éste observa una pendiente negativa conforme al aumento de nivel lo cual es explicable, pues la misma cantidad energética es aplicada a una masa mayor. En la figura 5.3 donde se presentan los gráficos de interacción entre las variables: A (compactación), B (potencia) y C (masa), se denota la no interacción entre ellas, implicando que la muestra puede o no ser compactada, el efecto de la potencia es

el mismo, así como el efecto en cantidad de masa cuya respuesta de calentamiento está en función directa con la potencia aplicada. Esto se discutirá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

De acuerdo al análisis anterior se denota la clara dependencia de la temperatura máxima en función del nivel de potencia por lo que se procedió a la realización de experimentos en el nivel intermedio de 1500 W de potencia para analizar su efecto encontrándose que la temperatura máxima alcanzada fue de alrededor de 2000°C, lo cual se discutirá en el siguiente capítulo.

Análisis por Microscopía óptica y electrónica

En la figura 5.4 se presenta una fotografía tomada por microscopía óptica en una muestra de circonato de calcio obtenida por electrofusión en un horno de arco eléctrico partiendo de Badeleyita y Carbonato de Calcio, esta muestra fue preparada para practicarle una petrografía y se determinó un tamaño de grano 2 ($\cong 0.18\text{mm.}$).

Al analizar la tabla 5.1 se encuentra que las temperaturas máximas alcanzadas en las muestras procesadas a 1000 W no es suficiente como para lograr un sinterizado en este material, se requieren aproximadamente 2000°C [7], es por ello que el análisis del grado de sinterización mediante microscopía fue sobre muestras procesadas con una potencia de 1500 W y 2000 W. En la figura 5.5 se presenta una fotografía tomada en microscopio óptico sobre una muestra de circonato de calcio procesado por microondas a 1500 W durante 5 minutos, la cual fue preparada para practicarle una petrografía y el tamaño de grano en este caso es 9 ($\cong 16\mu\text{m}$), y se puede observar amplias porosidades redondas las cuales son características de escape de gases [11].

En la figura 5.6 se presentan dos micrografías tomadas en M.E.B. sobre una muestra fracturada de circonato de calcio procesado convencionalmente por electrofusión en horno de arco eléctrico. En la figura 5.7 se presenta una micrografía en M.E.B. de una muestra procesada sin compactar a 1500 W y un tiempo de prueba de cinco minutos la cual fue pulida y recubierta con oro para su observación donde se denota en relación a la razón del radio de la esfera circunscrita con la curvatura del poro con respecto al ángulo dihedral y al tamaño de grano, que las expectativas en cuanto a la microestructura de sinterización [11] será en la dirección del crecimiento del poro y no en la de crecimiento del grano.

En la figura 5.8 se presenta una micrografía obtenida de una muestra de circonato de calcio procesada en microondas con potencia inicial de 1500 W y un tiempo de prueba de cinco minutos, donde se denota una amplia porosidad, así como zonas de microestructura dendrítica.

Análisis por Difracción de R-X

En las figuras 5.9 se presentan los espectros de difracción presentados por muestras de circonato de calcio procesadas mediante (5.9-a) microondas tipo casero [23] y (5.9-b) microondas a 1500 W durante 14 minutos de prueba (denotada como Z7 en el apéndice B) en donde se observa la completa transformación en CaZrO_3 , ya que en el análisis no se identificaron fases de ZrO_2 ni de CaO .

Cálculos de energía

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de cálculos de energía absorbidos por el sistema según las potencias monitoreadas en cada prueba (Apéndice B) de acuerdo a la formulación planteada en el Apéndice E.

Determinación de densidades aparentes

En las muestras que denotaron fusión, así como a las muestras electrofundidas, se determinaron las densidades aparentes, cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.3.

5.3 Espinel Alúmina-Magnesio ($MgAl_2O_4$)

Análisis de diseño

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de temperatura máxima (T_{max}) obtenida así como los tiempos en alcanzarlas.

Como el tamaño de partícula utilizado en las muestras de espinel alúmina-magnesio es mucho más pequeño que los utilizados en las muestras para obtener circonato de calcio, es interesante notar el efecto en compactación que se obtuvo en las muestras procesadas a 2000 W sin CaO en la temperatura máxima alcanzada, teniendo una diferencia de aproximadamente $1000^{\circ}C$ la muestra no compactada. Ahora bien, otro efecto interesante es el del contenido de CaO (0.5 g) con respecto a la temperatura máxima alcanzada en muestras de 7 g de mezcla compactadas y procesadas a 2000 W de potencia, obteniéndose temperaturas tan altas como las observadas en las muestras sin CaO procesadas a 2000W y sin compactar.

Análisis por microscopía óptica y electrónica

En la figura 5.10 se presenta una micrografía tomada en M.E.B. a 2000 X de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ obtenida de manera convencional en un horno de arco eléctrico donde se puede observar la morfología típica de los granos de espinel [7], el tamaño de grano estimado fue de 15 μm . En la figura 5.11 se

presentan dos micrografías tomadas en M.E.B. sobre dos muestras de espinel $MgAl_2O_4$ obtenidos con un microondas tipo casero [22] y de una muestra del experimento B3, donde se observa la microestructura típica de un espinel, encontrándose básicamente una gran diferencia en tamaño de grano obtenido, siendo menor el de procesamiento convencional.

Análisis por difracción de R-X

En la figura 5.12 se presentan los difractogramas practicados sobre muestras de espinel alúmina-magnesio procesados con microondas (a) tipo casero [22] y a una muestra del experimento B3 (b) en donde se denota la obtención de una reacción completa, ya que no se detectó la presencia de los reactivos de inicio.

Cálculos de Energía

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de los cálculos de energía determinados a partir de las potencias monitoreadas en cada prueba de acuerdo a la formulación planteada en el Apéndice B.

Determinación de densidades aparentes

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados de la práctica de determinación de densidades en las muestras de espinel, en donde se puede observar el nulo efecto del grado de compactación y contenido de CaO sobre la densidad obtenida en las muestras B2 (sin CaO y compactada) y BC2 (con CaO y compactada).

5.4 Resultados de los experimentos de espinel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ y perovskita BaO-TiO_2

Como se mencionó en el capítulo anterior, también se procesaron muestras para obtener el espinel alúmina-cinc (ZnAl_2O_4) y la perovskita de titanato de bario (BaTiO_3) alcanzando una temperatura máxima de 1800°C en las pruebas de obtención de ZnAl_2O_4 y de 2016°C en las pruebas de obtención de BaTiO_3 . Las muestras fueron analizadas por difracción de R-X, figuras 5.13 y 5.14.

Así mismo, se analizaron por microscopía electrónica de barrido las muestras que lograron densificarse, las micrografías se presentan en las figuras 5.15 y 5.16 para el espinel ZnAl_2O_4 y la perovskita BaTiO_3 respectivamente. Las observaciones de éstas y otras micrografías se presentan en detalle en el siguiente capítulo.

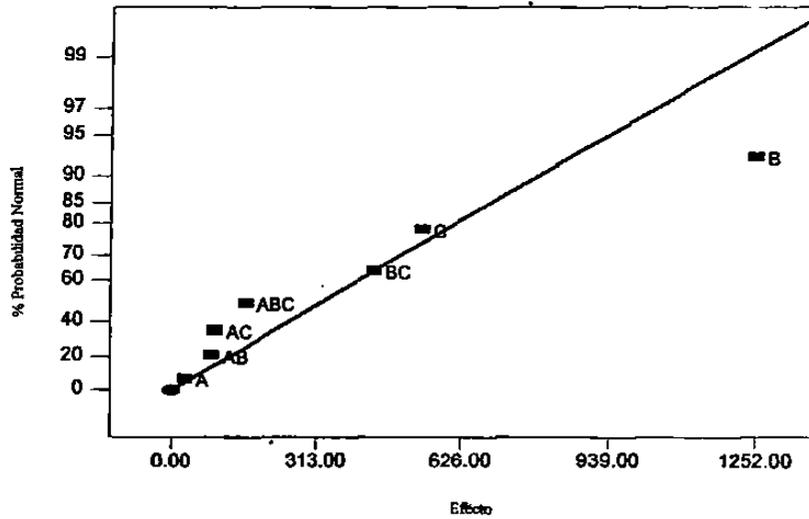


Fig. 5.1 Gráfico de probabilidad normal de acuerdo a los efectos de las variables e interacciones para las pruebas de CaZrO_3 Siendo las variables de compactación, potencia y masa representadas por A, B y C respectivamente.

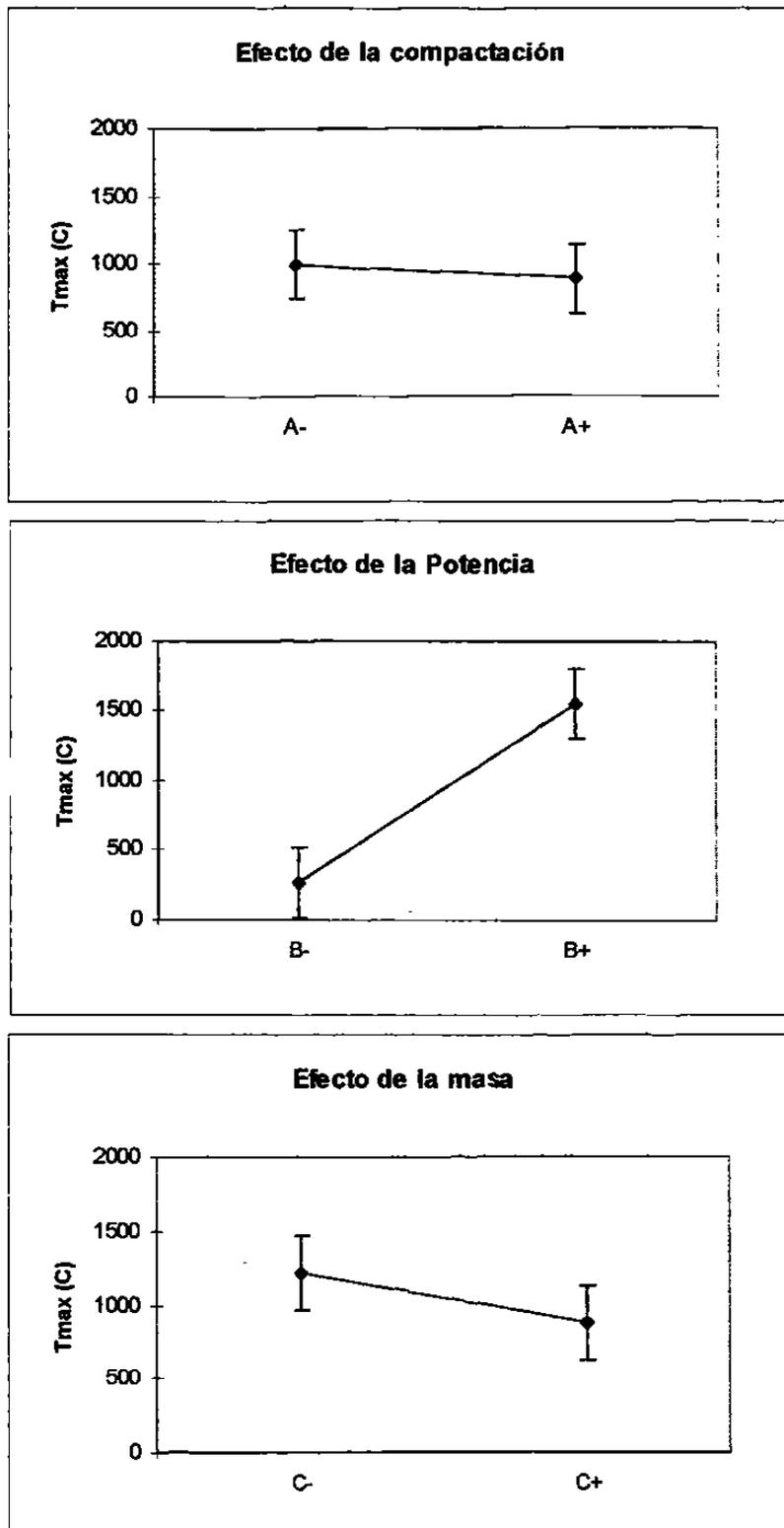


Fig. 5.2 Gráficos de comportamiento individual de las variables A, B y C para las pruebas de CaZrO_3 .

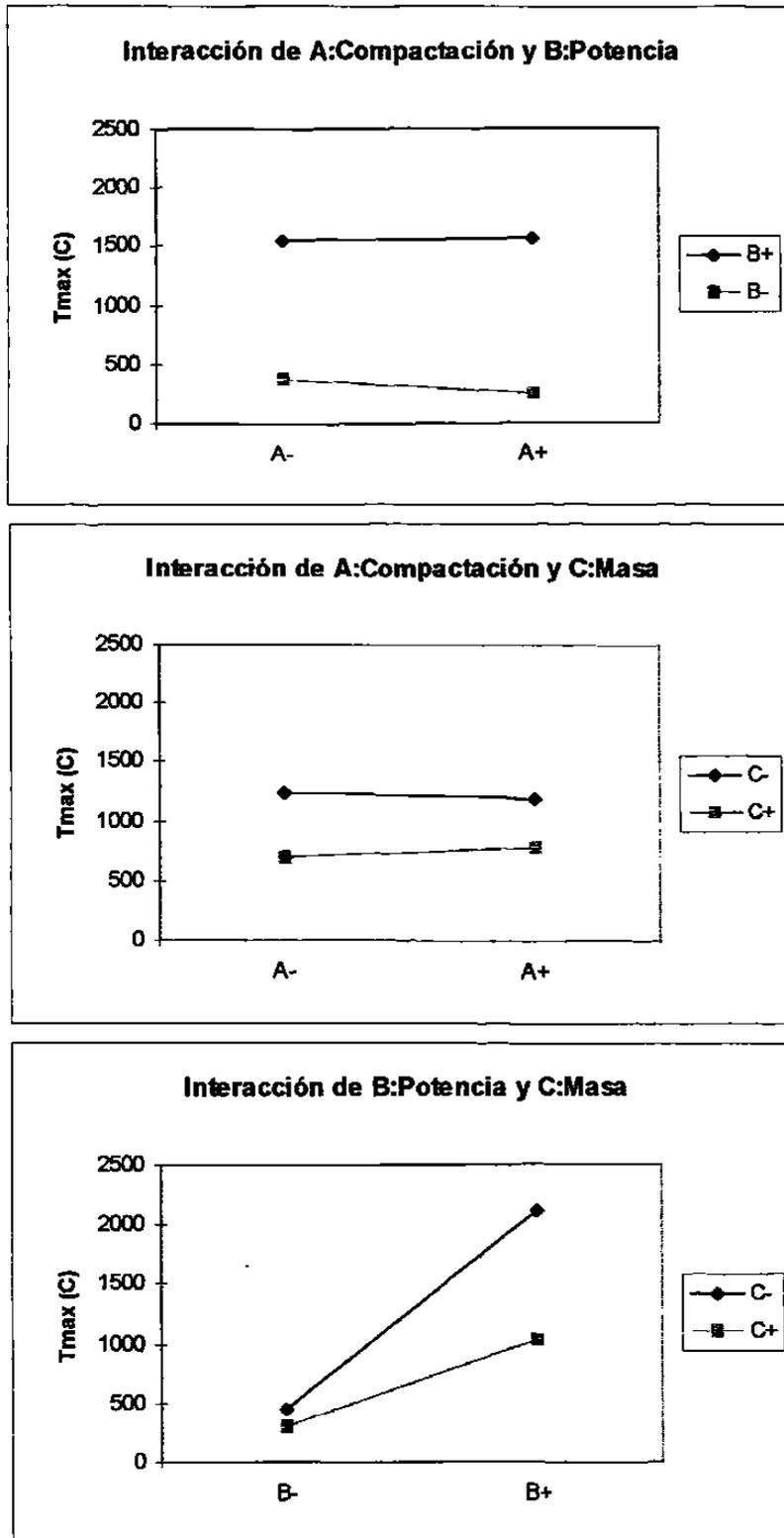


Fig. 5.3 Gráficos de interacción entre las variables A, B y C para las pruebas de CaZrO_3 .



Fig. 5.4 Fotografía de microscopía óptica de CaZrO₃ procesado por electrofusión.

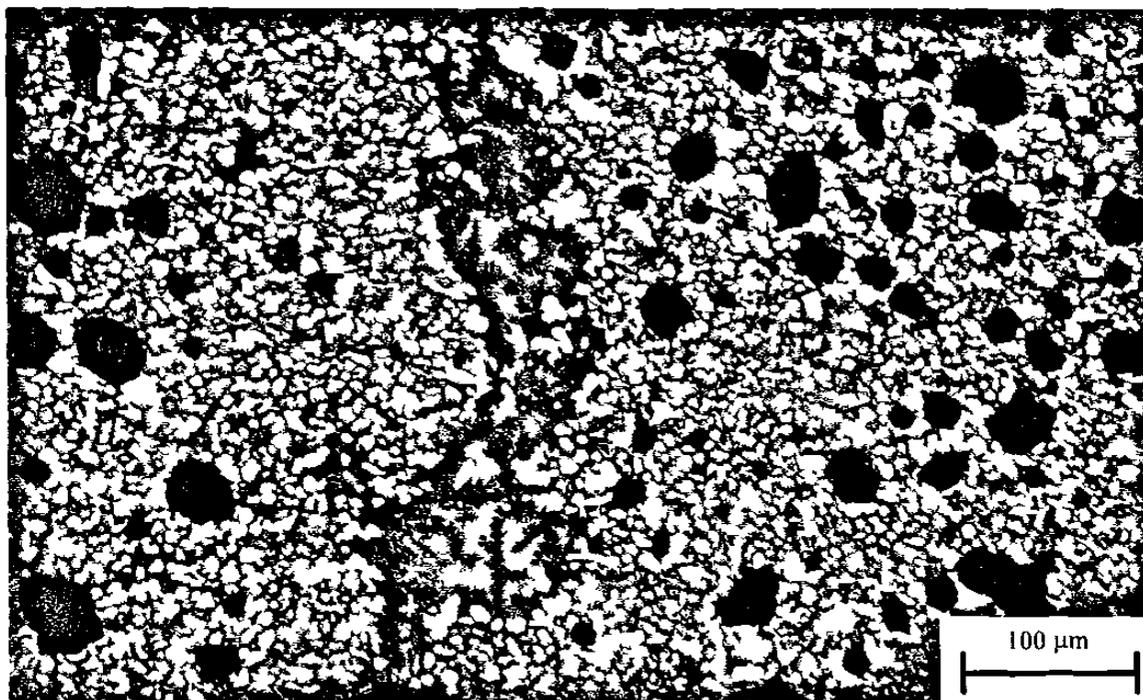


Fig. 5.5 Fotografía de microscopía óptica de CaZrO₃ procesado por microondas a 1500 W.

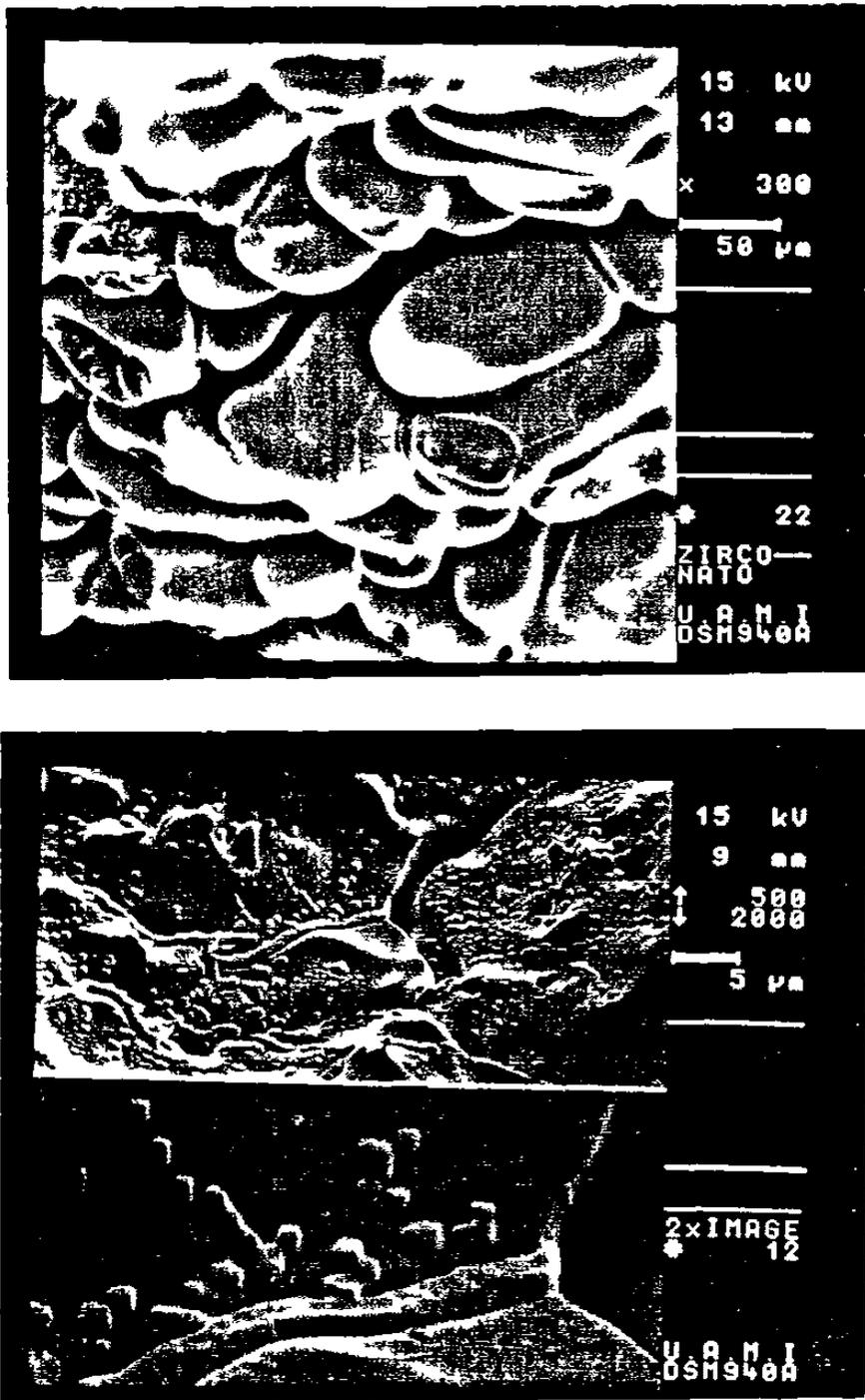


Fig. 5.6 Micrografías en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido convencionalmente.

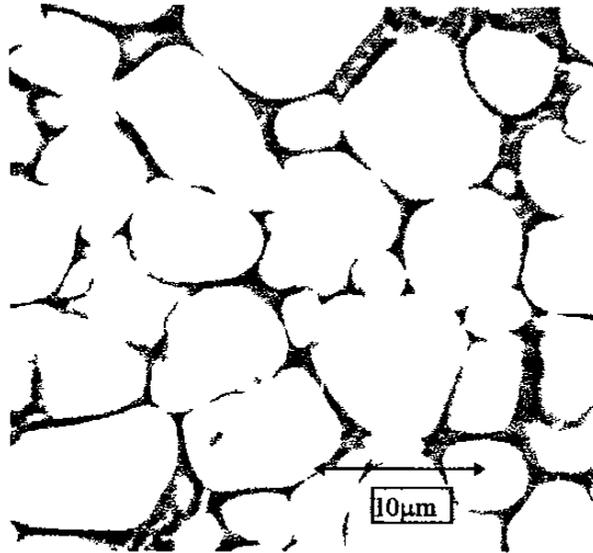


Fig. 5.7 Micrografía en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido con microondas a 1500 W.

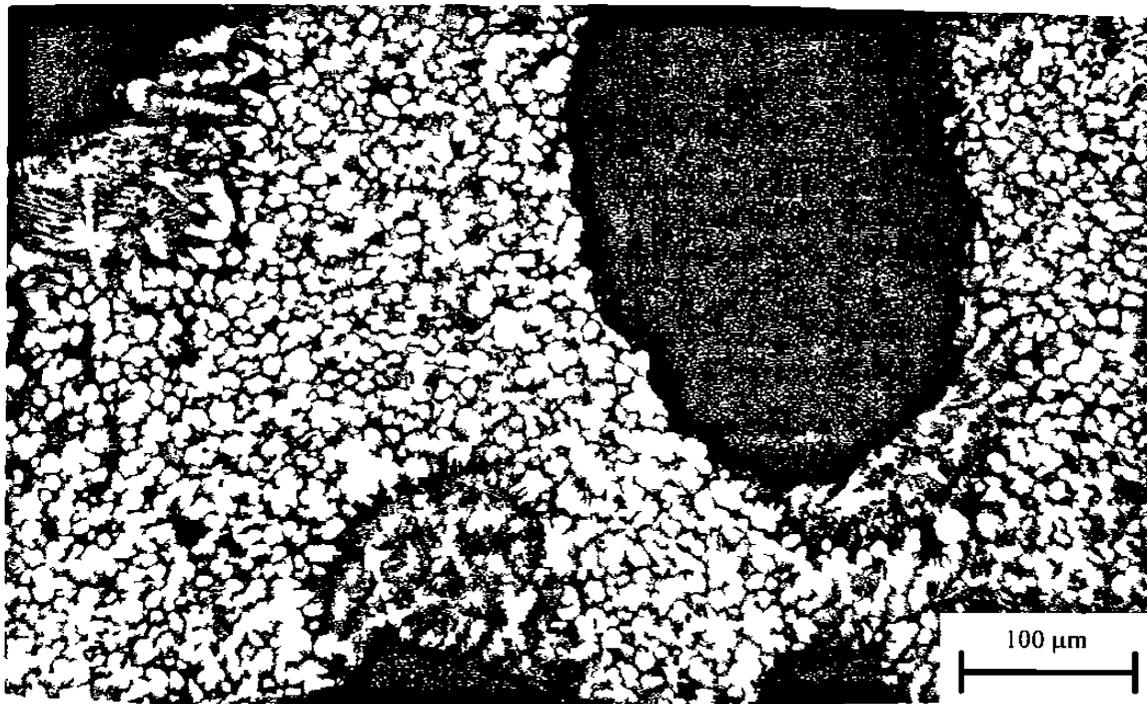


Fig. 5.8 Fotografía por microscopía óptica de una muestra de CaZrO_3 procesado a 1500 W.

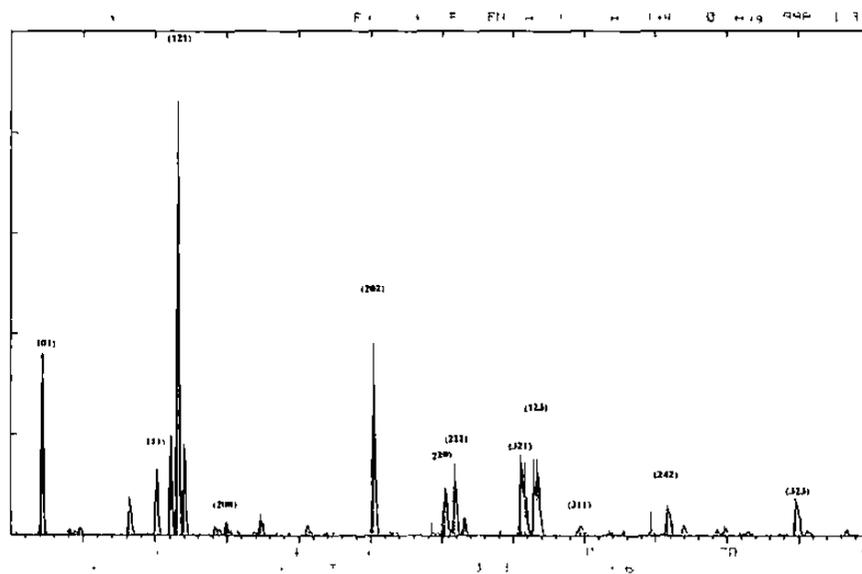


Fig. 5.9-a Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por microondas tipo casero.

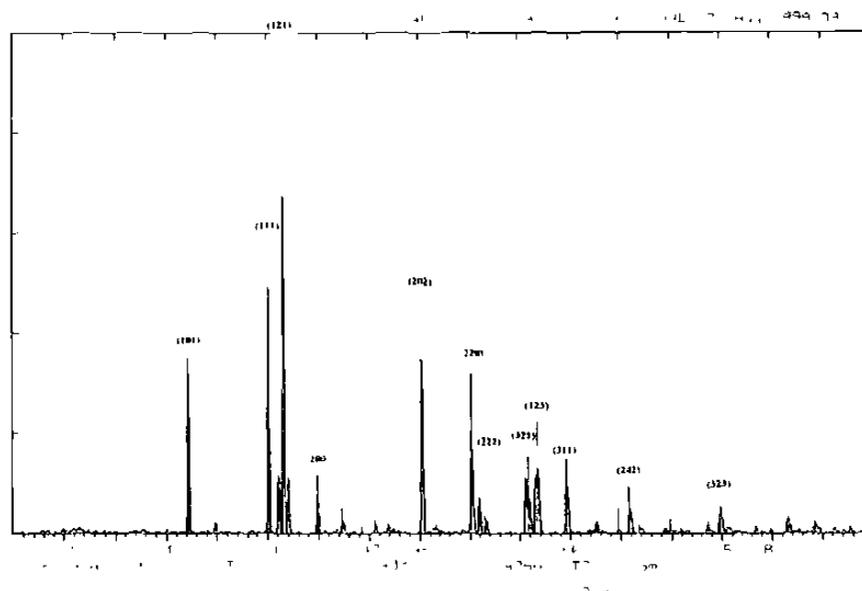


Fig. 5.9-b Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por microondas a 1500W.

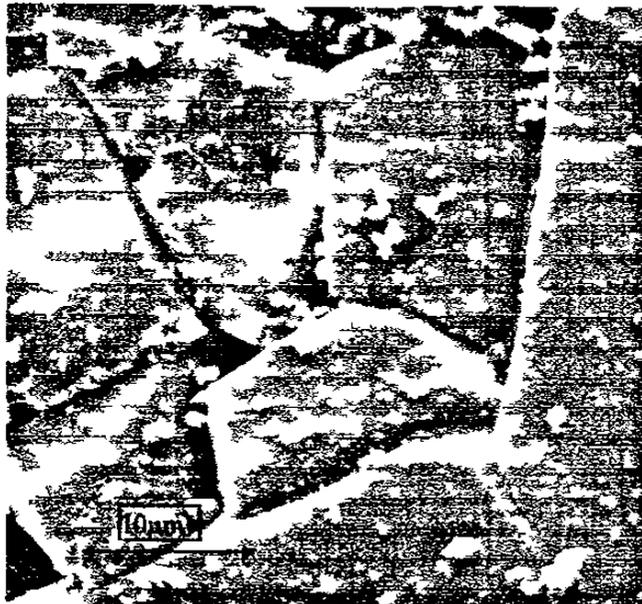
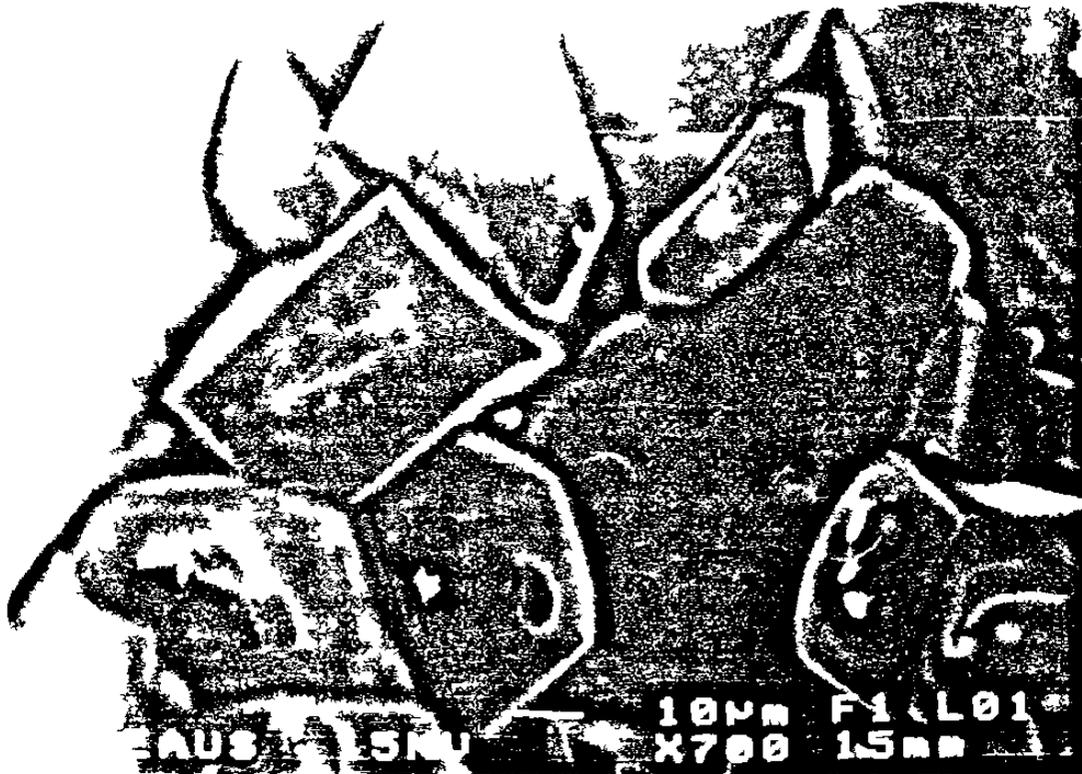


Fig. 5.10 Micrografía en M.E.B. de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ procesado convencionalmente.

a)



b)

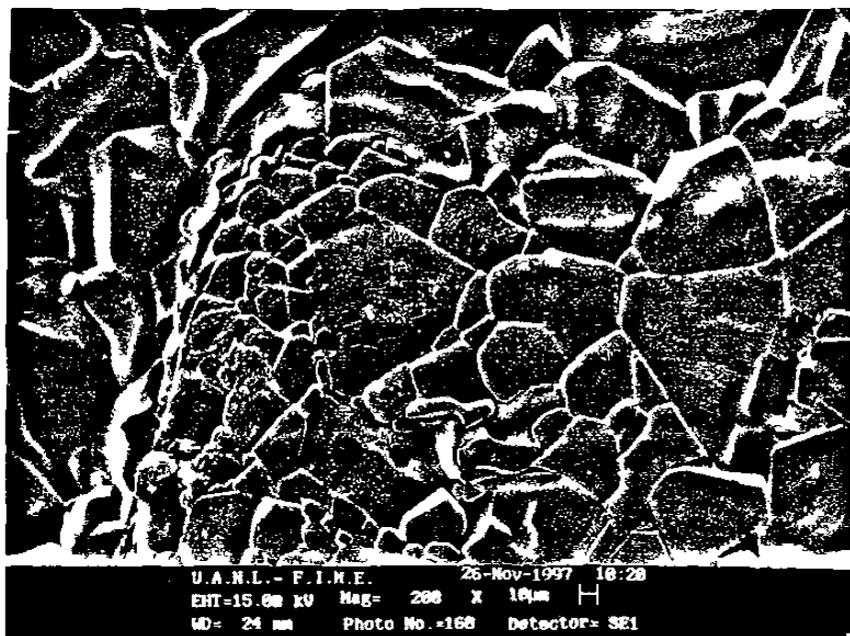
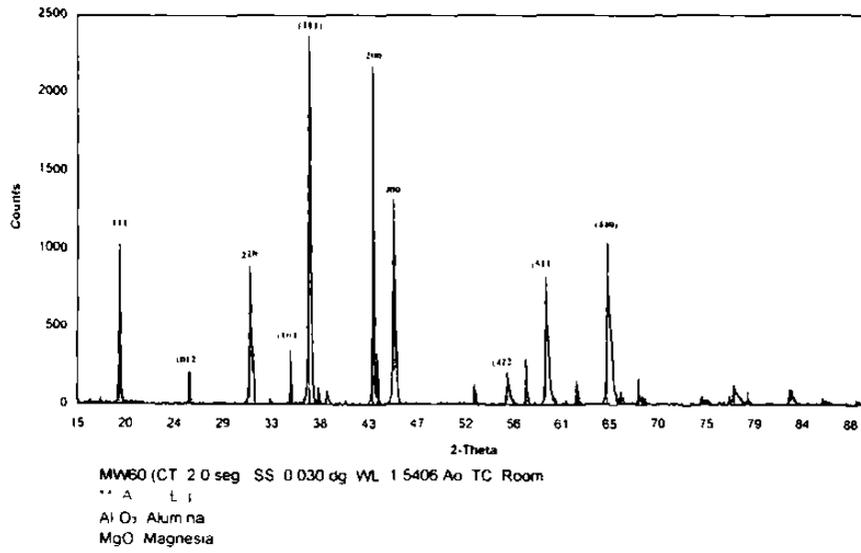


Fig. 5.11 Micrografías en M.E.B. de muestras de espinel $MgAl_2O_4$ procesados con microondas tipo casero (a) y de B3 (b).

a)



b)

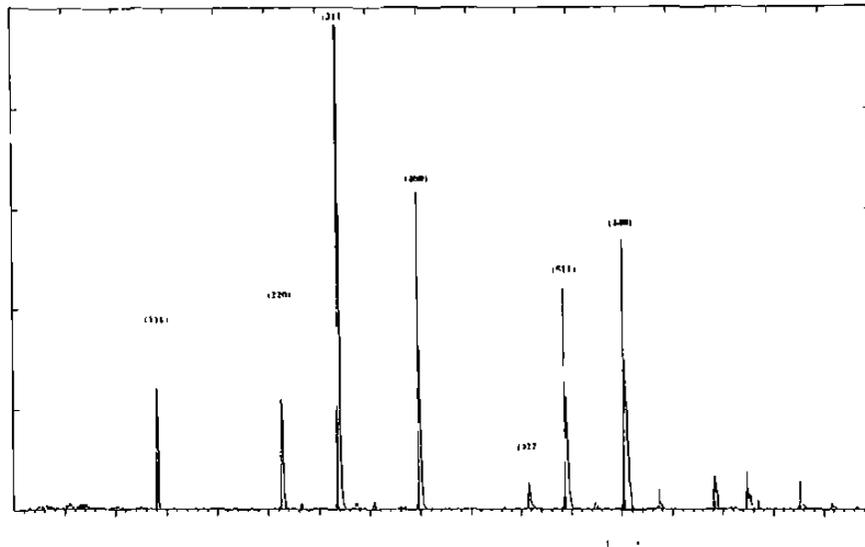


Fig. 5.12 Difractogramas de R-X de muestras de MgAl_2O_4 , a) microondas tipo casero y b) B3.

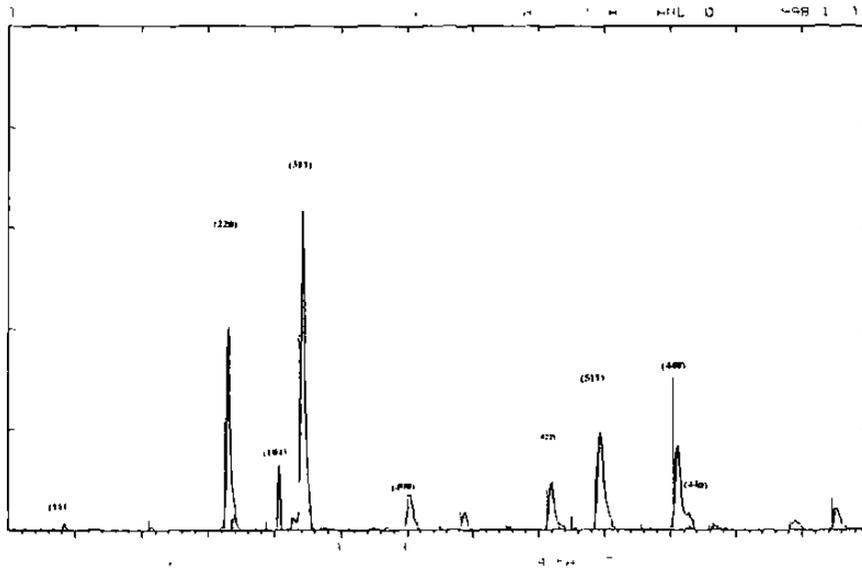


Fig. 5.13 Difractograma de R-X de una muestra de ZnAl_2O_4

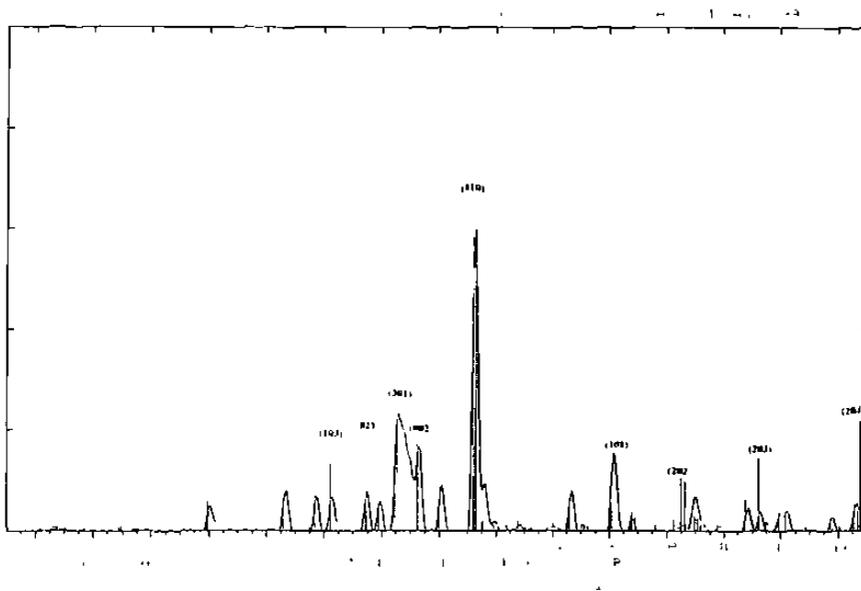


Fig. 5.14 Difractograma de R-X de una muestra de BaTiO_3 .

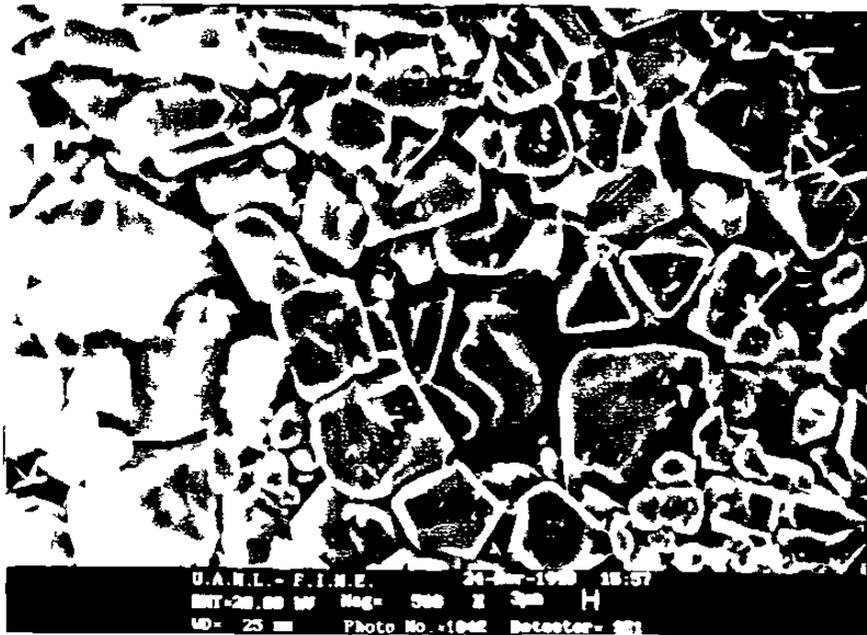


Fig. 5.15 Micrografía en M.E.B. de ZnAl₂O₄ procesado en microondas.

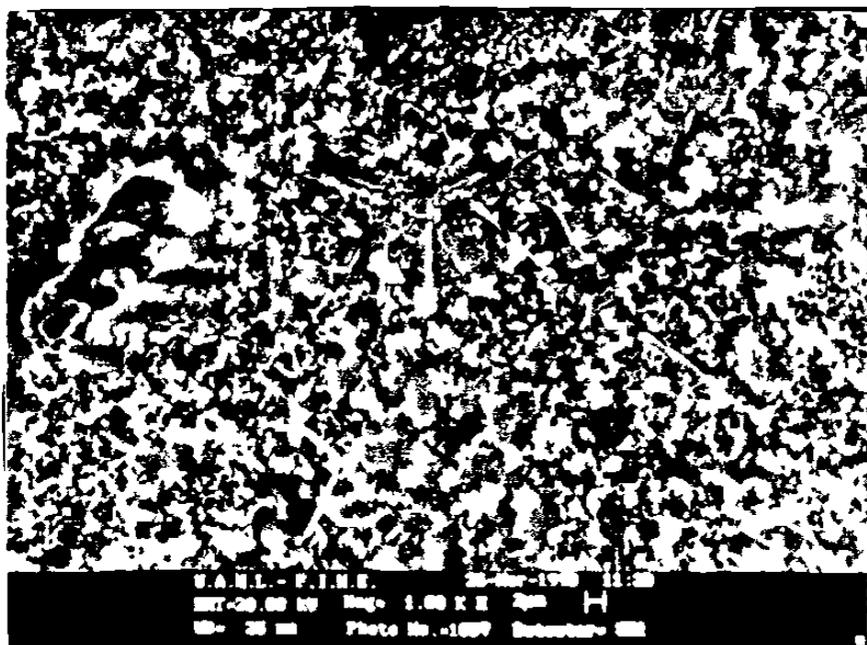


Fig. 5.16 Micrografía en M.E.B. de BaTiO₃ procesado en microondas.

Tabla 5.1

Tabla de análisis de diseño en las pruebas de obtención de CaZrO_3 .

Experimento	A	B	C	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)	tiempo en alcanzar la T_{\max} (min.)
A1	-	-	-	440	10	10
A2	+	-	-	390	10	10
A3	-	+	-	2200	10	4:30
A4	+	+	-	2010	10	4:30
A5	-	-	+	400	10	9
A6	+	-	+	220	10	9
A7	-	+	+	970	5	4:20
A8	+	+	+	1280	8	6:40

donde:

Variable\Nivel	Bajo(-)	Alto(+)
A: Compactación(Ton/cm^2)	0	1.5
B: Potencia(KW)	1	2
C: Masa(gr.)	8	16

Tabla 5.2.

Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento obtención de CaZrO_3 .

Experimento	Energía Electromagnética (kJ)
A1	197
A2	167
A3	890
A4	834
A5	246
A6	389
A7	245
A8	444
Z7	789

Tabla 5.3
Densidades Aparentes de muestras de CaZrO_3

Muestra	Densidad (g/cm^3)
z7	3.48
A4	3.56

Tabla 5.4
Tabla de Temperatura máxima alcanzada en las pruebas de obtención MgAl_2O_4

Exp.	Potencia (W)	masa(gr.)	comp.	tiempo(min.)	Tmax(C)	tiempo en alcanzar la T_{max} (min.)
B1	2000	6	no	8	2120	3:00
B2	2000	6.8	si	2:55	1200	2:30
B3	1500	13.7	no	14	2130	5:00
BC2	2000	7	si	5:30	2140	4:40
BC3	2000	7.4	si	8	1930	7:00

Tabla 5.5
Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento de obtención de MgAl_2O_4 .

Experimento	Energía Eléctromagnética (kJ)
BC1	477
BC2	388
BC3	698
B1	427
B2	11
B3	592
B4	1241

Tabla 5.6

Tabla de densidades de las muestras de espinel alúmina-magnesio.

Experimento	Densidad Aparente (g/cm ³)
BC1	2.96
BC2	2.76
BC3	2.96
B2	2.82
B4	3.23

Capítulo 6

Discusión

6.1 Introducción

En el presente capítulo se desarrolla la disertación referente a los resultados obtenidos y que ya han sido presentados en el capítulo anterior. Así mismo, se relacionan los parámetros de potencia reflejada y temperatura alcanzada para describir las observaciones realizadas y clarificar los mecanismos de reacción seguidos por los experimentos.

6.2 Relación del grado de sinterización y reacción en función de la potencia aplicada

De acuerdo al gráfico de probabilidad normal presentado en la Fig. 5.1, donde el eje horizontal es el efecto del parámetro de procesamiento sobre el resultado (T_{max}), como hay siete efectos a graficar, la probabilidad asignada a cada efecto es la fracción acumulada. Así, el sesgo hacia la derecha provocado por el factor de potencia indica que esta variable contribuyó significativamente

en los valores de la temperatura máxima alcanzada en las pruebas de circonato de calcio, lo cual, al analizar los efectos de todas las variables, ya sea de modo individual o interactuando (fig. 5.2 y 5.3), confirmó de nueva cuenta la influencia que tiene el nivel de potencia aplicado, hecho explicable desde el punto de vista energético si se considera que el material responde activamente a las microondas. Este resultado se pone de manifiesto en el análisis de difracción de R-X (figuras 5.9-a y 5.9-b) en el cual se presenta cualitativamente un aumento de producto, en este caso el circonato, en comparación con el proceso llevado a cabo en el microondas tipo casero [23].

En las micrografías se observa la diferencia en los tamaños de grano y grado de sinterización entre muestras procesadas por electrofusión (figuras 5.4 y 5.6) y por microondas (figuras 5.5 y 5.7), encontrándose menor tamaño de grano en las muestras de circonato tratadas con microondas, esto debido a la rapidez de calentamiento como se observa en los gráficos de monitoreo de temperaturas (Apéndice B) que, por un lado, dan inicio a la formación del producto en menor tiempo, pero que a la vez no permite el crecimiento de grano debido a que la transferencia de masa viene a ser la parte más lenta y, en consecuencia, la que controla el proceso y no la transferencia de calor, por lo que se requieren tiempos mayores para tener crecimiento de grano apreciable. Esto se aprecia en las pruebas de espinel, pues se puede ver en las figuras 5.10 y 5.11-b como el tamaño de grano mayor se presenta en las muestras tratadas con microondas, pero esto se debió básicamente que en éstas el tiempo de procesamiento fue mayor y al término de estas pruebas se observó que las muestras fueron prácticamente fundidas, lo que de paso da una idea de la temperatura que se logró alcanzar.

Por otro lado, aunque los resultados del análisis del diseño de experimentos muestran que a mayor potencia se logran temperaturas mayores, los resultados en los materiales procesados a 1500 W de potencia muestran la

característica matemática de que entre dos puntos críticos existe un punto de inflexión, es decir, se demostró que con 1500 W de potencia se obtiene aproximadamente la misma temperatura que a 2000 W como se observa en la figura 6.1 donde se presentan las curvas de calentamiento de las pruebas A3, A4 y Z7 correspondiendo las primeras dos a los niveles de 2000 W (sin compactar y compactada respectivamente), comparado con la curva de calentamiento de una prueba con potencia de 1500 W (Z7). Otro de los datos interesantes es que tanto A3 como Z7 se encontraban sin compactar, observándose una respuesta más lenta en la tratada con 2000 W (A3) que la tratada con 1500 W (Z7). Si se analizan las curvas de potencia reflejada (fig. 6.2) se nota que existe mayor potencia reflejada en la muestra tratada a 2000 W (A3) que la tratada a 1500 W (Z7), lo cual explica el efecto térmico observado.

Ahora bien, si se analizan las curvas presentadas en las figuras 6.3 y 6.4, las cuales responden a los datos térmicos y de potencia reflejada de las pruebas de obtención de espinel, se notará que el efecto de retraso térmico se da de forma contraria que en las de circonato, menor tiempo de respuesta en la de 2000 W (B1) que la de 1500 W (B3), aunque en este caso las masas corresponden a 6 y 13.7 gramos respectivamente, por lo que otro efecto a considerar en este caso sería la cantidad de masa.

Se tiene conocimiento [10] de que el proceso de compactación ayuda en la rapidez de reacción, ya que la compactación es energía agregada al sistema, se esperaría haber obtenido un mayor grado de reacción y, por ende, mayor densidad en muestras compactadas que en aquellas sin compactar, esto si se considera que el mecanismo de calentamiento es similar al convencional (transferencia de calor por conducción), hecho que fue refutado en las muestras de obtención del espinel (Tabla 5.4), ya que la compactación no favorece el proceso. Por otro lado, de acuerdo a lo obtenido en las muestras para obtener circonato de calcio el nivel de compactación no fué significativo ni con la

temperatura máxima alcanzada ni con la densidad final (fig. 5.2 y Tabla 5.3), esto debido a las propiedades individuales de los reactivos, es decir, en las muestras para obtener el espinel se mezclaron óxido de magnesio con alúmina, donde el MgO está reportado [25] como elemento no absorbedor de microondas en tanto que el comportamiento de la Al_2O_3 depende de la temperatura [26] y el grado de porosidad inicial afecta directamente a la rapidez de calentamiento [27]. Este tipo de comportamiento es válido para el circonato de calcio, óxido de circonia y óxido de calcio, con éste último se comprobó que el material no absorbe la energía del espectro empleado, como se había reportado anteriormente [28], más sin embargo, al primero se le reporta [29] como un elemento absorbedor de microondas.

La diferencia básica de los mecanismos de calentamiento entre los dos tipos de mezclas ($MgO + Al_2O_3$ y $CaO + ZrO_2$) podría estribar en los productos de reacción $CaZrO_3$ y $MgAl_2O_4$, el primero tiene una estructura tipo perovskita con características de material ferroeléctrico es decir, alta permeabilidad dieléctrica, histéresis ferroeléctrica y saturación de polarización [30,31], contrario al $MgAl_2O_4$ de estructura tipo espinel normal, el cual no es magnético.

Además, la formación de poros relativamente grandes como se mostró en la fotografía de la figura 5.8 indica alta rapidez de calentamiento, lo que tiende a sellar la superficie inhibiendo la difusión y atrapando los gases, en contraste con un calentamiento lento que generaría un producto más denso con porosidades pequeñas [7]. Es importante notar además la formación dendrítica alrededor de los poros indicando la dirección de flujo de calor, lo que permite inferir que la parte interna de la muestra estaba a una temperatura menor que el borde del poro.

CIRCONATO DE CALCIO

Las observaciones ópticas, como la que se presenta en la figura 6.5, mostraron mayor calentamiento en la zona central en todas las muestras procesadas, lo cual indica el efecto de la presencia de calentamiento volumétrico, el cual se favoreció con el producto de reacción, debido a que el CaZrO_3 es un material del tipo perovskita cuyas características dieléctricas son muy altas, como se mencionó anteriormente, por lo que al obtenerse este material sirve así mismo como elemento de absorción de microondas en el sistema de reacción. Cuando se analizaron las densidades relativas en función del nivel de potencia utilizada fue notoria la diferencia encontrada, estando en función inversa con respecto a la potencia utilizada (siempre y cuando se pase de los 1000 W ya que ésta no es absorbida y la energía no es suficiente para iniciar un proceso), lo cual lleva a proponer que aunque al aplicar mayor energía al sistema el proceso difusivo en estado sólido tiende a ser la parte controlante de la cinética de reacción.

Al analizar las micrografías tomadas en tres diferentes zonas (fig. 6.6) de una muestra en M.E.B. presentadas en las figuras 6.7-a, 6.7.-b y 6.7.-c se observan fracturas provocando separación de granos y aunque la rapidez de calentamiento y enfriamiento obtenido en el procesado con microondas induce la formación de grietas, es notorio también la unión en la zona de fractura (fig. 6.7-a) en la zona central lo que indica mayor temperatura en esa zona.

ESPINEL ALUMINA-MAGNESIO

En los materiales estudiados en el presente trabajo se observó mayor grado de reacción comparado con otros anteriores [22], como lo demuestra los difractogramas (fig. 5.12) presentados en el capítulo anterior, así como las micrografías de M.E.B. (fig 5.11); en este aspecto es importante mencionar la

formación de las espinas (característica morfológica del espinel) de manera laminar (fig. 6.8), proporcionando ésto la importancia del compromiso del área superficial expuesta a la radiación.

Por medio de las observaciones ópticas (fig. 5.11) se determinó que las muestras sin compactar llegaron a la temperatura de fusión de modo uniforme sin tener gradientes térmicos, es decir sin tener zonas más calientes que otras, lo que permite aceptar en esta escala, calentamiento volumétrico.

Ahora bien, si se compara el grado de sinterización presentado por las muestras con contenido de calcio (BC1, BC2 y BC3), como se muestra en la figura 6.9 tomadas en la zona central de las muestras (las cuales fueron pulidas y recubiertas con oro para su observación), se encontrará que presentan porosidad de mayor tamaño en el orden inverso ($BC2 > BC1 > BC3$) a la cantidad de energía absorbida por el sistema (Tabla 5.5), a la vez que se encontró que se tenía mayor porosidad hacia el centro, como se muestra en las micrografías de M.E.B. (figura 6.10) sobre una muestra pulida y recubierta con oro, aunque el tamaño de grano logrado en las muestras con contenido de calcio es mucho más pequeño ($\approx 4\mu\text{m}$) que el obtenido en los experimentos sin CaO (de 80 a $100\mu\text{m}$), mostrado en la figura 6.8. Este efecto es explicable desde el punto de vista energético, ya que las muestras sin CaO absorbieron mucho más energía que las muestras procesadas con CaO, como se muestra en la Tabla 5.5 lo cual se corrobora al analizar las gráficas de calentamiento que presentaron las pruebas: B1 y BC2 (fig. 6.11), sin calcio y con calcio respectivamente.

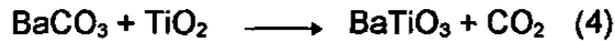
Reflexionando sobre la técnica de compactación utilizada se podrían inferir los resultados obtenidos respecto al grado de sinterización con respecto al radio de la pastilla (figura 6.10), ya que, aunque la técnica de compactación uniaxial en frío es una técnica de consolidado fácil de implementar y permite producir una gran variedad de formas geométricas sencillas, una de las

desventajas de ésta técnica es que la presión del punzón no es transmitida homogéneamente en el cuerpo de la pieza debido a que por un lado, usualmente la parte de la pieza expuesta al punzón es la única que recibe la presión deseada por lo que la presión ejercida sobre un punto del material disminuirá conforme este punto se aleje del punzón. Por otro lado, existirá una fricción entre el polvo y las paredes del molde que modificará el esfuerzo local sobre un punto del material. Generando ésto gradientes de densidad y cuando piezas así son sinterizadas, el encogimiento tampoco será homogéneo debido a los gradientes de densidad, agudizándose este tipo de problemas cuando el tamaño de partícula es pequeño [32]. Lo anterior justifica la diferencia en porosidades obtenidas en el centro y orilla de las muestras compactadas (fig. 6.10).

Desde el punto de vista termodinámico, como se planteó en el Capítulo 2, se requiere un calor estándar de reacción de 2244 kJ/mol para obtener el MgAl_2O_4 (considerando que se parte de MgO y Al_2O_3), es decir, es necesario la aplicación de 15.8 kJ por gramo de MgAl_2O_4 lo cual implica que para obtener 7 y 14 gramos de MgAl_2O_4 se necesita una energía de 110 y 221 kJ respectivamente; al considerar esto, y compararlo con las energías absorbidas por el sistema, se observa que solo aproximadamente la mitad de la energía absorbida por el sistema fué utilizada en este objetivo. La energía faltante está en función de la energía perdida en conducción, ya que los resonadores de cavidad manifiestan las propiedades típicas de los circuitos resonantes, en el sentido de que pueden almacenar energía en campos eléctricos y magnéticos oscilantes, además, los resonadores de cavidad prácticos disipan una fracción de la energía almacenada en cada ciclo de operación [33]; así como la masa del crisol que, aunque a bajas temperaturas se comporta como un material transparente, este comportamiento se transforma en absorbente conforme aumenta la temperatura, provocando incluso capas de reacción como se reportó anteriormente [24].

TITANATO DE BARIO

Existe poca información acerca de la síntesis de BaTiO₃ en un campo de microondas; donde la reacción se puede expresar por:



con una entalpía de reacción de 385.45 kcal/mol [34], es decir que para obtener 10 gramos de BaTiO₃ es necesario la aplicación de 69 kJ.

Como se refirió en el Capítulo 3, las temperaturas de obtención o sintetización de materiales cerámicos son relativamente altas, 1400-2800 °C, lo cual obliga a utilizar contenedores cerámicos para la obtención de los mismos. En la utilización de microondas como fuente energética de procesamiento este hecho es sumamente importante, como ya se ha discutido anteriormente, los crisoles deben ser lo más transparente posible a las microondas, es decir que no absorba ni refleje la energía de microondas, para poder estudiar así el efecto de la radiación única y exclusivamente sobre los materiales a procesar; así mismo, se debe tener en cuenta la reactividad del recipiente con los materiales a reaccionar y la atmósfera envolvente. Aunque existe referencia de un tipo de material más transparente a las microondas a los empleados en éste trabajo [35], siempre será necesario tener presente que el contenedor es parte del sistema, por lo que en la figura 6.12 se presenta una fotografía tomada sobre dos muestras de titanato de bario procesadas con microondas y se observa claramente la interacción entre el contenedor y la muestra, infiriendo que la rápida caída en potencia reflejada (Apéndice D) no es un indicativo claro de que la energía fué utilizada en la reacción del titanato de bario, sino del sistema en sí.

En este trabajo se utilizó grafito como auxiliar de calentamiento en la etapa inicial de absorción de microondas, pero se pueden utilizar otros materiales como lo demuestran Darling y Abicht [36] de la Universidad alemana

de Martin-Luther quienes reportan la sinterización de Titanato de Bario con microondas (2.45 GHz y 1 kW) utilizando fibras de SiC y ZrO₂ como elementos susceptores de microondas.

De acuerdo a la micrografía presentada en la figura 5.16 se pueden apreciar diferentes morfologías de grano coincidiendo con las diferentes fases de formación de este material como se observa en el difractograma presentado en la figura 5.14.

ESPINEL ALUMINA-CINC

De acuerdo a los gráficos de monitoreo de temperatura (Apéndice D) se denota el aumento en el nivel de absorción de microondas aproximadamente a los 800°C, lo que corresponde al incremento en la parte imaginaria de la permitividad en función de la temperatura del ZnO como lo reportan Dadon y Gershon [37], y, aunque se logran temperaturas bastante altas ($\approx 2020^{\circ}\text{C}$), no se da una reacción total como se muestra en el difractograma presentado en la figura 5.13 en donde se observa alúmina y óxido de cinc sin reaccionar, los cuales fueron los reactivos utilizados para la obtención del espinel de cinc, esto es explicable desde el punto de vista de los tiempos de reacción bastante cortos (de 12 a 24 minutos), considerando que los tiempos reales a temperaturas mayores de 1000°C fueron de 9 a 15 minutos solamente, sin embargo, la micrografía presentada en la figura 5.15 denota la clara morfología de espigas en los granos del ZnAl₂O₄ obtenido.

6.3 Corrimientos Térmicos

Como se puede observar en las curvas de temperatura obtenidas tanto en el procesamiento del espinel alúmina-magnesio como en la perovskita circonato de calcio (apéndices B y C), es clara la necesidad de aplicar un

intenso campo eléctrico para iniciar la rampa de calentamiento y, posteriormente, controlar la potencia para prevenir un corrimiento térmico a altas temperaturas, por lo cual, este efecto señala la generación de un mecanismo de pérdidas por conducción a altas temperaturas; siendo de mayor pendiente en las pruebas de síntesis de espinel que en las de circonato, lo cual podría ser debido a la transformación del óxido de magnesio en semiconductor a una temperatura alrededor de 1600°C [30].

Si se observa la morfología de las curvas de calentamiento seguidas en todos los experimentos aquí tratados se notará una curva tipo s (figura 6.13) que normalmente se relaciona con el hecho de que la respuesta del material está en función de generación de corriente (o bien, salto de la banda de valencia a la banda de conducción), este fenómeno ha sido planteado como una histéresis de la temperatura en función de la potencia [38], es decir, las fases superior e inferior de la curva s son estables mientras que la intermedia es inestable, el efecto de histéresis se provoca de la siguiente manera: primero se inicia la potencia desde cero y se genera la fase I que es la parte inferior de la curva (función estable de la temperatura) hasta llegar a un nivel crítico de la potencia en que sucede un incremento rápido de temperatura con el que se llega a otro nivel estable de temperatura (fase II), este salto en temperatura (representado por la línea punteada A de la figura 6.13) es conocido como corrimiento térmico, si la potencia se reduce hasta el segundo nivel crítico de potencia (línea punteada B de la figura 6.13) se brincaría a la fase I disminuyendo, en consecuencia, drásticamente la temperatura.

6.4 Fenómenos de Reacción

Es conocido [1,2,16] que los campos eléctricos de microondas pueden descomponer un gas en sus constituyentes moleculares y producir un medio conductor, denominado por algunos autores como plasma.

Al calentar carbón grafito en aire la reacción que se obtiene es la siguiente:



conocida como reacción de Boudouard.

De acuerdo al conocimiento previo de que uno de los mecanismos de absorción de microondas es la resonancia con la frecuencia rotacional del material y, como se utilizó un lecho de carbón grafito como elemento iniciador de absorción de microondas, se tuvo como efecto secundario la generación de una flama, cuyo color la identifica como oxidación del CO. Pero también se produce un efecto de nube ionizada, luz brillante, lo cual indicaría la generación de plasma, y la frecuencia de 2.45 GHz coincide con la frecuencia de una transición rotacional pura entre el nivel 0 a 1 ($J \rightarrow J+1$) para el estado con número cuántico vibracional $\nu = 70$ el cual se daría a altas temperaturas [15]. Por lo que de acuerdo a la relación:

$$E_{\text{vib}} \approx (\nu + \frac{1}{2}) h \nu_e \quad (6)$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración de equilibrio, y su valor equivale a 3.51326×10^{13} 1/s [15], h es la constante de Planck y E_{vib} es la energía vibracional, entonces, si $\nu = 70$ se tendría que:

$$E_{\text{vib}} \approx 1.6 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (7)$$

Ahora bien, el estado electrónico de enlace de una molécula diatómica tiene solamente un número finito de niveles vibracionales, ya que una vez que la energía vibracional excede la energía de disociación de equilibrio D_e la molécula se disocia. Para una molécula de CO la $D_e \approx 5.848 \times 10^{-19}$ J, valor que es excedido por la energía vibracional, lo que produce un fenómeno de disociación de CO liberando oxígeno y depositando hollín en el techo de la cavidad.

Lo anterior se corrobora al presentarse en la mayoría de los experimentos el fenómeno de formación de una flama, como se muestra en la secuencia de fotografías presentadas en la fig. 6.14 en que éste efecto se monitoreó en uno de los experimentos a tiempos menores a $\frac{1}{4}$ de segundo. En la figura 6.14-a se presenta la cavidad con el crisol colocado a $\frac{3}{4}$ de λ_c , en la fig. 6.14-b se inicia una flama cuyo color lo identifica como oxidación de CO, en la siguiente secuencia de fotografías (fig. 6.14-c) se denota que se produce una especie de "nube ionizada" la cual sube al techo de la cavidad (fig. 6.14-d) y permanece ahí hasta que, o bien disminuye y desaparece por si sola, o se disminuye el nivel de potencia de la fuente para que este fenómeno desaparezca, ya que si llegaba a durar más de un minuto propiciaba la formación de un punto rojo en la cavidad, llegando incluso a temperaturas tan altas como para deformarla localmente.

Al analizar los resultados obtenidos con respecto a la formación de plasma, es explicable el hecho de mayor tamaño de grano en la superficie, ya que el plasma interactúa solamente con la superficie [39], así, que en las muestras no compactadas; donde se tiene mayor área superficial, se tendría mayor calentamiento en función directa de este mecanismo.

6.5 Mecanismos sugeridos de reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos y lo tratado anteriormente se pueden sugerir diferentes mecanismos de reacción en función de los materiales procesados con microondas.

En la sintetización de circonato de calcio se observó que aunque el material de base (ZrO_2) se reporta como muy absorbente de microondas, se necesitó de la compactación para aumentar el grado de reacción, lo cual indica que este material obedece a un comportamiento de conductividad eléctrica frente a un campo de microondas.

Al analizar el espectro de difracción obtenido (figura 5.9-b), se observa claramente la formación del circonato con estequiometría tipo $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, cuando el máximo nivel en conductividad eléctrica [40] se encuentra en el nivel de 13% en contenido de CaO en cualquier temperatura dentro del intervalo de 600°C a 1400°C; se sabe que la conductividad eléctrica en soluciones sólidas cúbicas de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ es debida a la difusión del ión oxígeno a través de la red [40] en estequiometrías muy cercanas a la observada en el presente trabajo. Se considera que el primer elemento en activarse es el Zr, el cual, con el aumento en temperatura, tiende a combinarse con el Ca más cercano para dar inicio a la reacción entre el ZrO_2 con el CaO. Se considera además que la estequiometría encontrada es la más favorecida con respecto al nivel de absorción de microondas, al ser su conductividad eléctrica más alta, esta propiedad disminuye conforme aumenta el contenido de CaO, como se muestra en la figura 6.15 [40].

En la sintetización del espinel alúmina-magnesio se observó que aunque la compactación aumenta las propiedades de conductividad, este efecto no es favorable en el mejoramiento en absorción de microondas, pero si se consideran los resultados de sinterización de MgO obtenidos en el trabajo de Andrea Hickhetier [41], así como lo obtenido en el presente trabajo, se tiene al MgO como responsable del proceso de reacción, ya que la alúmina está reportada como un material absorbedor de microondas a partir de 600°C y, debido a que la mezcla se encuentra en una relación de masas de 10 a 4 gramos de Al_2O_3 a MgO, por lo que al compactarlo se reduce la cantidad de área superficial de MgO, aumentando así el poder de reflexión del material.

En las muestras adicionadas con CaO y compactadas se observó una temperatura máxima alcanzada mucho mayor que en las muestras compactadas sin CaO (Tabla 5.4), este efecto se explica en base a la formación de otra fase como lo es la Mallenita (CaAl_2O_4), la cual podría ser responsable del aumento

en absorción de microondas. Se observó además la formación de granos con morfología de agujas precisamente entre las fronteras de grano de espinel, encontrándose que esta morfología corresponde al de espinel con contenido de calcio bajo la condición de un enfriamiento rápido como lo reporta Kingery [11].

Si se considera que la formación del espinel $MgAl_2O_4$ en estado sólido es por contradifusión de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} a través de la red rígida de oxígeno del espinel [42] (aunado al hecho de que el MgO se activaría como mayor absorbedor de microondas al transformarse en semiconductor), esto lleva a un mayor calentamiento en las orillas de las muestras compactadas, aunado al hecho de que la técnica de compactación favoreció una heterogeneidad en cuanto al nivel de densidades en verde en función del radio de la pastilla provocando en consecuencia mayor sinterización en las orillas que en el centro de las pastillas como se presentó anteriormente.

La obtención convencional del titanato de bario involucra una serie de pasos, primero, una pequeña cantidad de $BaTiO_3$ se forma en la interfase entre $BaCO_3$ y TiO_2 , segundo, se produce Ba_2TiO_4 por la reacción de $BaTiO_3$ con $BaCO_3$ durante la exposición en aire caliente. Entonces, continúa formándose Ba_2TiO_4 hasta que ya no hay $BaCO_3$ en el lado izquierdo de la reacción. Finalmente, la fase Ba_2TiO_4 es consumida gradualmente al reaccionar con el TiO_2 remanente hasta formar $BaTiO_3$. Viéndolo de este modo, se tiene que, de acuerdo a los resultados de la caracterización de fases encontradas en los experimentos con $BaTiO_3$ presentado en la figura 5.14, el proceso de reacción se obtiene sólo hasta la formación de Ba_2TiO_4 , aunque Zhang y otros investigadores de la Universidad China de Wuhan [43] reportaron que la síntesis en microondas a 2.45 GHz de este material se da con un mecanismo de reacción diferente al convencional, debido a que ellos no encontraron fases intermedias (Ba_2TiO_4) de reacción, la cual, como se mencionó anteriormente respecto al difractograma presentado en la figura 5.14, en este trabajo si se

formó. Para responder a esta diferencia en mecanismos habría que referirse al estudio de las energías aparentes de activación.

En relación a la formación del espinel ZnAl_2O_4 , la reacción en estado sólido de ZnO con Al_2O_3 para la formación del aluminato de cinc se da por la difusión de los iones de Zn^{2+} y O^{2-} [42] y, aunado a esto, el hecho de que el ZnO es un óxido caracterizado como semiconductor, se tendría así, la formación del espinel de cinc en función de la absorción de energía de microondas del óxido de cinc con el comportamiento típico de un semiconductor bajo el campo electromagnético.

Otra de las características en relación al espinel de cinc es el hecho de la formación de los granos en forma de capas como se muestra en la micrografía de S.E.M. de la figura 6.16, al relacionarla con la micrografía del espinel de alúmina-magnesio de la figura 6.8 se denota de nueva cuenta el compromiso de área superficial en función de la reacción con microondas para este tipo de material.

6.6 Determinación de parámetros de control

Es bien conocido [1,2,3,16,17] que algunos sólidos son transparentes y otros opacos a la radiación, que algunas superficies son fuertemente reflectoras mientras que otras tienden a absorber la radiación que cae en ellas; este efecto depende de la frecuencia de radiación, como se explicó en el Capítulo 3 al mencionar los trabajos de Kirchhoff, Wienn, Planck y Einstein.

Ahora se realizará un análisis físico de absorción de energía electromagnética mediante las ecuaciones de Maxwell. Se sabe que las ondas electromagnéticas son soluciones de las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \vec{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \quad (8)$$

$$\nabla \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (10)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (11)$$

Debido a que la magnitud del campo magnético en frecuencia de 2.45 Ghz como en el presente caso es del orden de 10^{-6} T (apéndice A) no se considerarán efectos magnéticos ($\mu=0$), entonces la diferencia entre propagación en espacio libre y propagación en sólidos se expresa por dos coeficientes: ϵ y σ , donde ϵ define la magnitud de corrientes desplazadas debido a la variación temporal del campo eléctrico y σ es una medida de las corrientes reales creadas por el campo eléctrico.

Así, se puede eliminar el campo magnético en las ecuaciones anteriores, quedando la siguiente relación:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (12)$$

Esta representa una onda propagada con disipación, si se tiene una frecuencia, $\omega = 2.45$ GHz, se define:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (13)$$

entonces la ecuación de onda requiere:

$$-\vec{k}^2 = -\varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\Pi\sigma i \omega}{c^2} \quad (14)$$

es decir:

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\varepsilon + \frac{4\Pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Así, la constante de propagación k está bastante cerca de ser real. Ahora bien, en el espacio libre se podría tener:

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (16)$$

En el medio, la velocidad es modificada, y se plantea que la velocidad de fase está dividida por un índice refractivo complejo:

$$N = \left(\varepsilon + \frac{4\Pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (17)$$

De éste modo se llega al acuerdo de que un material se calienta en función de la magnitud de la suma de todos los elementos polarizables o corrientes provocadas en él con la aplicación del campo electromagnético. A su vez, esto está en función de la masa y del estado físico de ésta.

6.7 Potencia Reflejada y Temperatura

De acuerdo al análisis presentado anteriormente, se determina que un material que no presente pérdidas dieléctricas o magnéticas no se calentará en la frecuencia de microondas. Así mismo, ya una vez calentado el material sigue un proceso de transformación y, por ende, cambio de propiedades, por lo que se propone que la cinética de reacción de los materiales procesados con microondas está en función de: elementos de reacción, estado físico (densidad inicial), potencia aplicada y tiempo, y con frecuencia, la variable dependiente será la temperatura, a la cuál están ligadas las constantes de reacción.

Al graficar la potencia reflejada en función de la temperatura de la prueba Z7 (prueba de circonato de calcio) como se presenta en la figura 6.17, se observa una caída en potencia de manera progresiva, con respecto a las pruebas de espinel alúmina-magnesio, pues al graficar la potencia reflejada en función de la temperatura de la prueba B1 (figura 6.18) se observa una caída más drástica de potencia reflejada. Lo anterior indica que la absorción de energía por parte de las muestras para obtener el espinel son más sensibles a la temperatura que las de obtención del circonato, esta diferencia en comportamiento se debe a los mecanismos presentes, que a continuación se discuten.

La disminución del valor de la potencia reflejada indica que la muestra es más absorbente, dado el incremento en la amplitud de la onda y el cambio en la parte real de la permitividad, así, la curva de la figura 6.17 muestra que este valor disminuye progresivamente, una vez que se ha alcanzado la temperatura en la que se forma la fase que es responsable del incremento en conductividad, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{1.85}$. Aunque, es necesario tener presente que el conjunto muestra-crisol está sujeto a un campo eléctrico dado por las características de la cavidad, por lo que la distribución de campo eléctrico sobre el conjunto muestra-

crisol (debido a la discontinuidad en material de contacto) en las pruebas de circonato de calcio produce una concentración en densidad de campo eléctrico de manera preferencial sobre la muestra, más que sobre el crisol, lo cual en las pruebas de obtención del espinel debido a que la discontinuidad es menor (ya que el crisol es de alta alúmina) la densidad de campo eléctrico no es de manera preferencial.

En cuanto al papel de la porosidad, el compactar las muestras para obtener el circonato se favorece el incremento en conductividad, lo suficiente como para observar una contribución al calentamiento mediante efecto Joule. Respecto a las pruebas para obtener el espinel aunque el efecto de compactación favorece el incremento de conductividad éste no llega a niveles tales que el efecto Joule sea apreciable.

Al analizar el comportamiento en las pruebas de titanato de bario se encuentra un drástico corrimiento en potencia reflejada como se observa en los gráficos de monitoreo de potencia reflejada presentados en el Apéndice D coincidiendo con el comportamiento en pruebas de circonato de calcio (fig. 6.19), aunque como se mencionó anteriormente en las pruebas de titanato de bario se generó una reacción entre el contenedor y la muestra por lo que el análisis de manera comparativa es muy subjetivo. En las pruebas de obtención de espinel de cinc se observa que existe potencia reflejada mucho mayor que las generadas en las pruebas de espinel de alúmina-magnesia esto es explicable desde el punto de vista de niveles de bandas de energía, ya que la región entre la banda de valencia y la banda de conducción para el ZnO es de 3.2 eV y para el MgO es de 7.8 eV [30], por lo que aunque es más fácil brincar a la banda de conducción en las muestras con ZnO esto mismo produce que se tenga el comportamiento de material reflejante al campo de microondas contrario a las muestras con MgO.

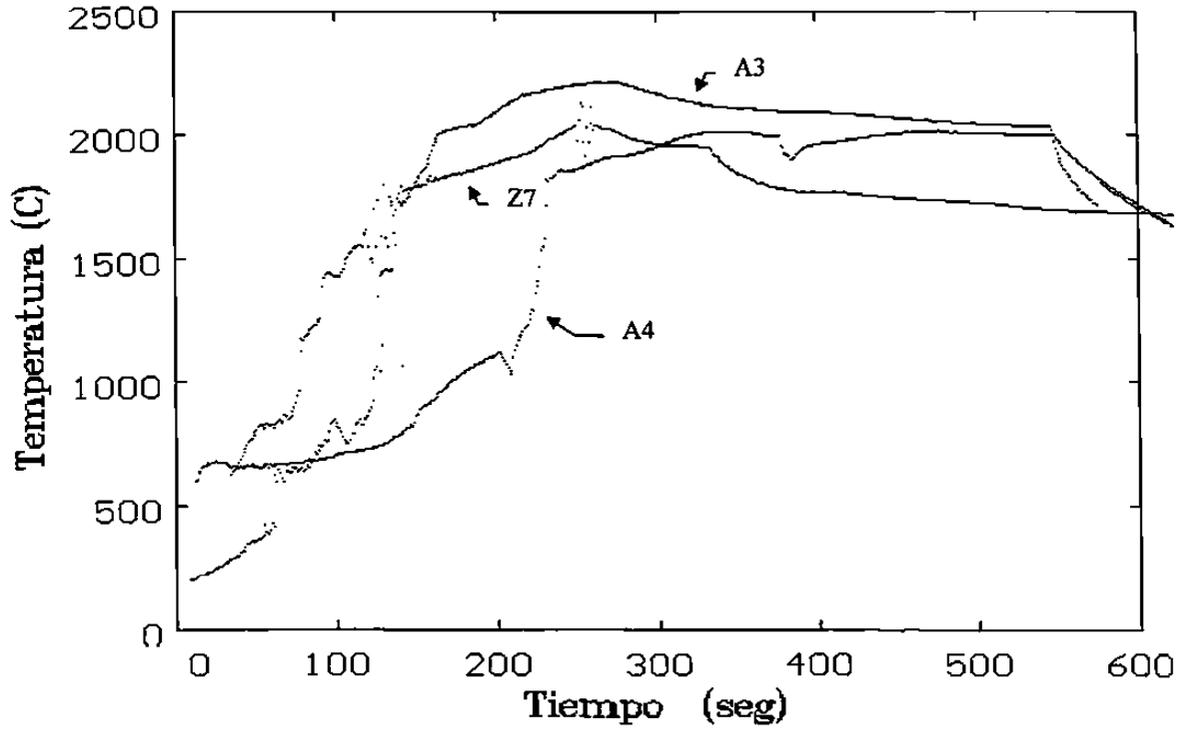


Fig. 6.1 Gráfico de temperaturas de las pruebas A3, A4 y Z7

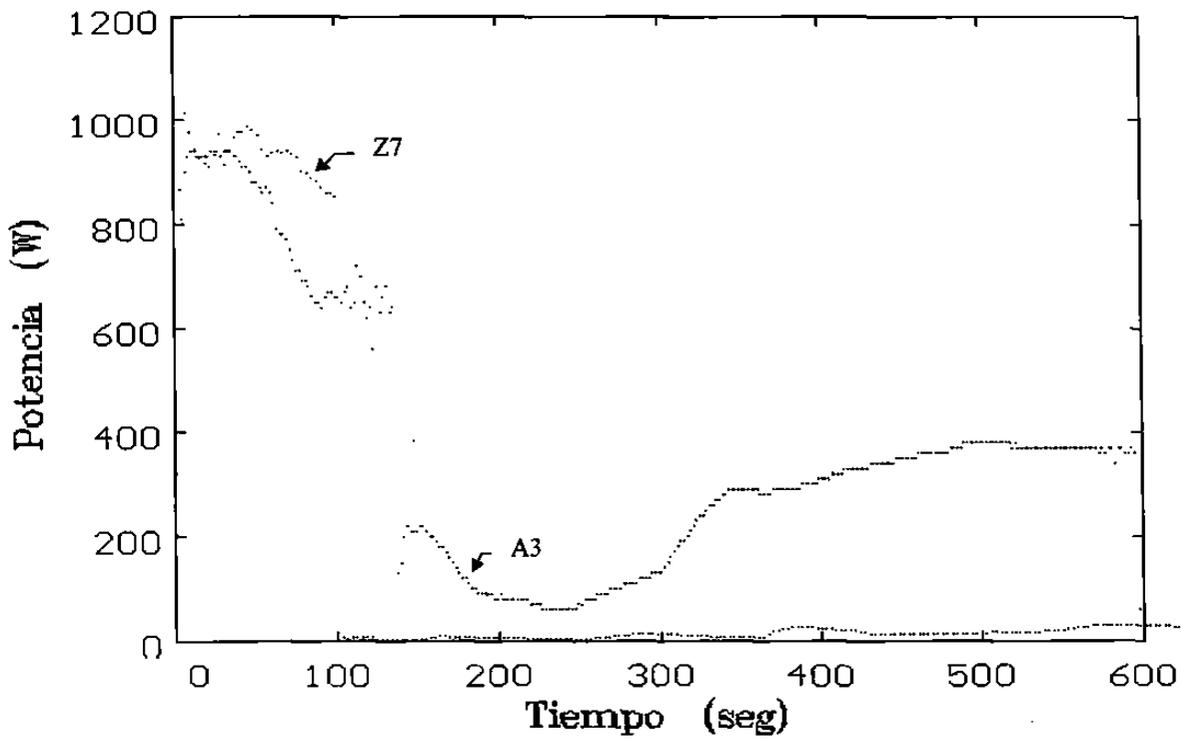


Fig. 6.2 Gráficos de potencia reflejada de las pruebas A3 y Z7

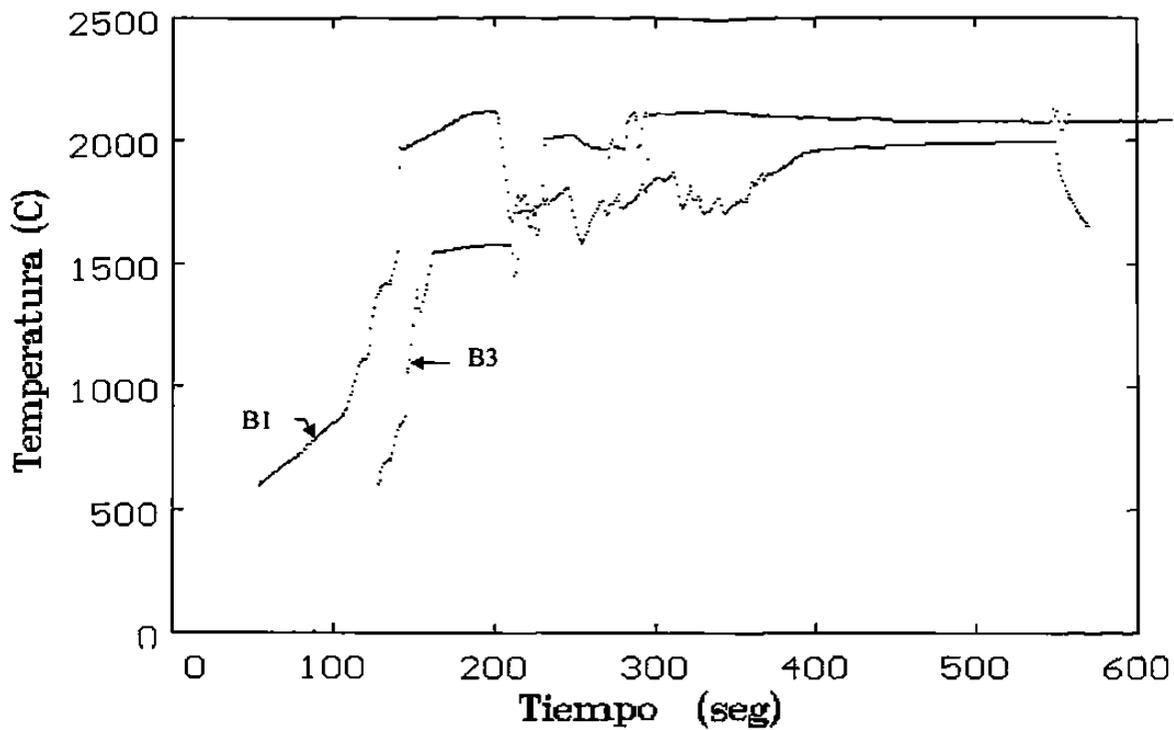


Fig. 6.3 Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y B3

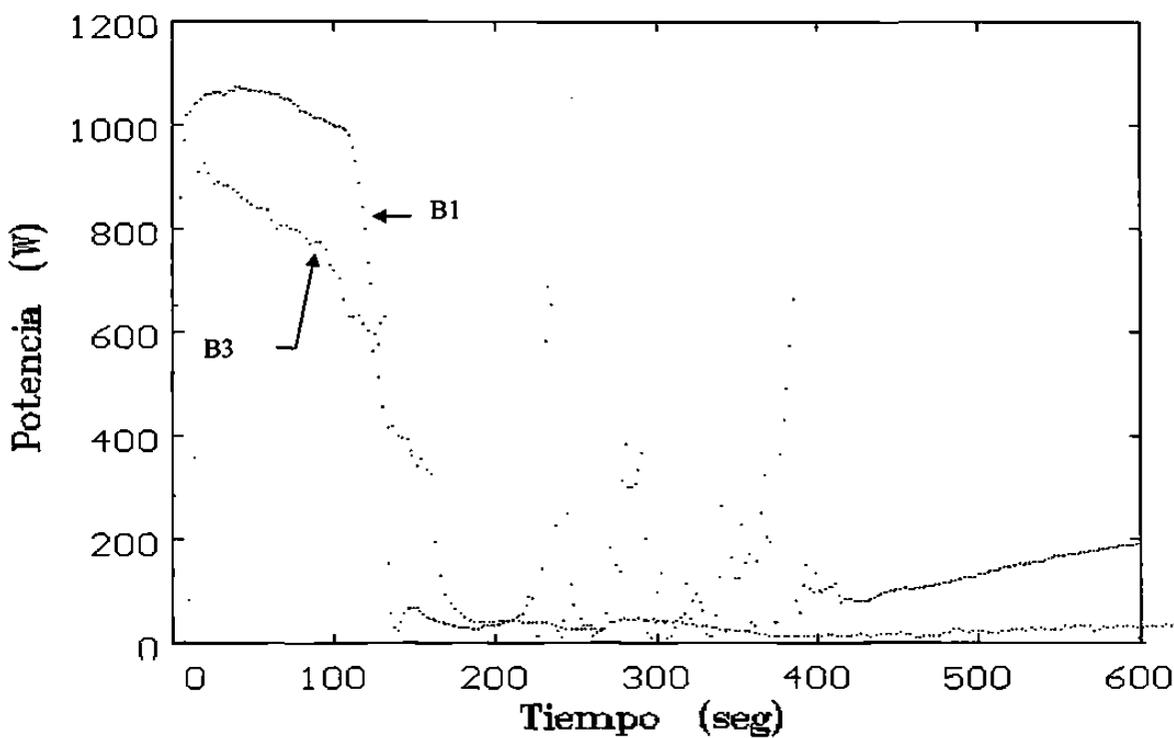


Fig. 6.4 Gráficos de potencia reflejada de las pruebas B1 y B3

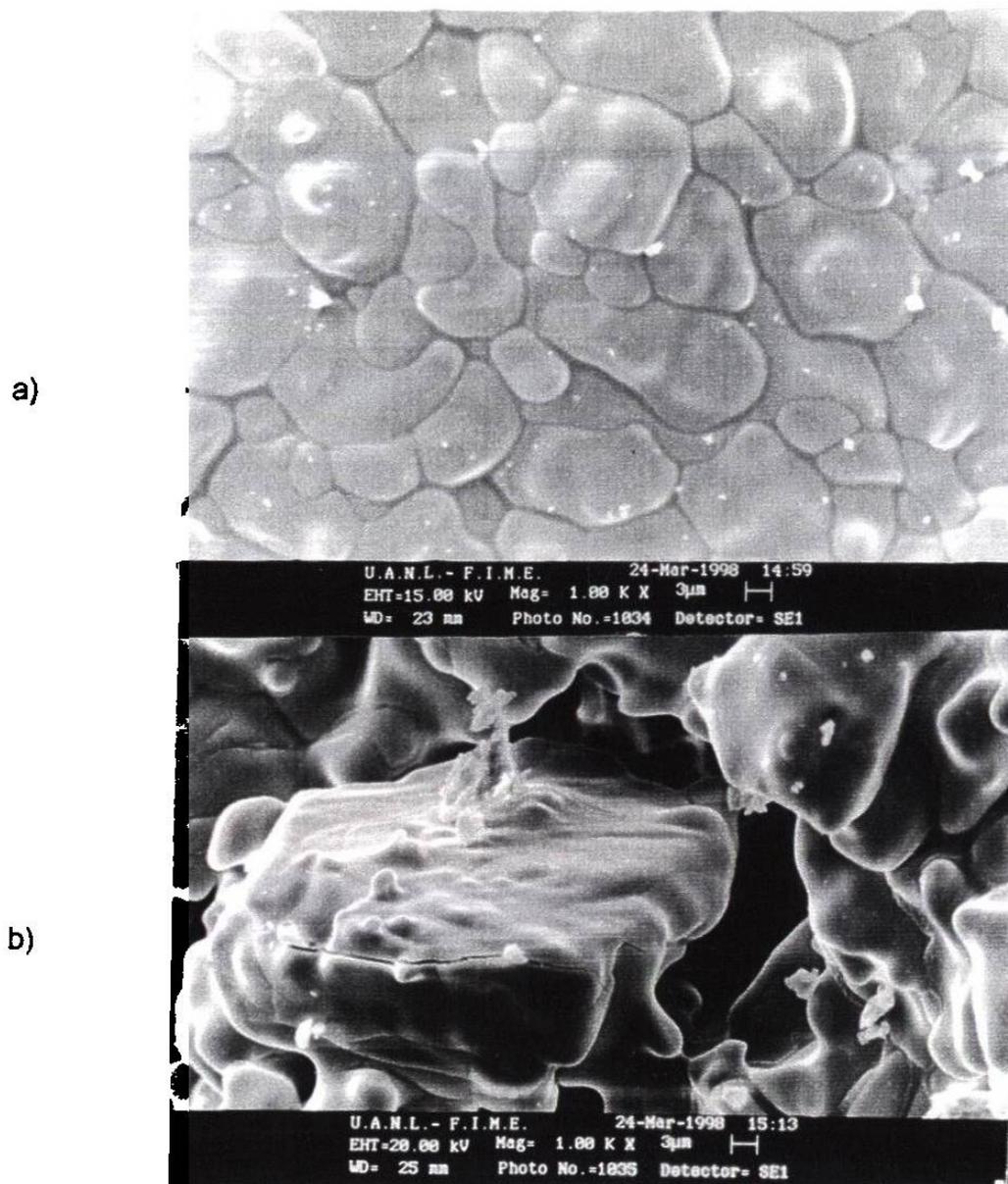


Fig. 6.5 Micrografías de una muestra de Zirconato de Calcio a 1000X, a) parte central de la muestra y b) borde de la muestra.

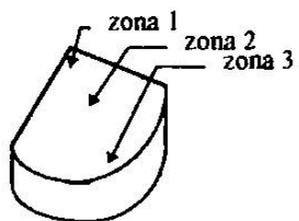


Fig 6.6 Esquema de las tres diferentes zonas

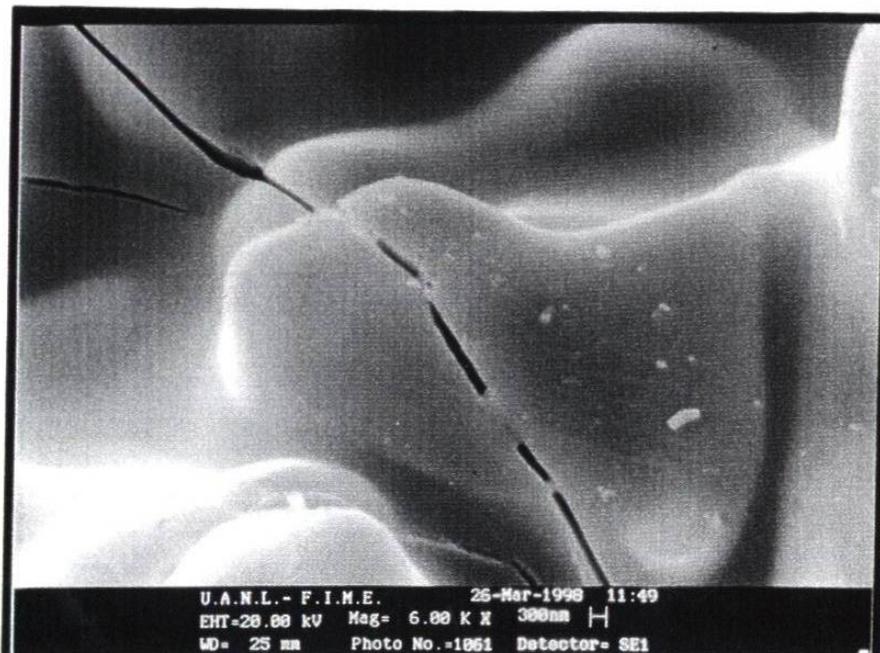
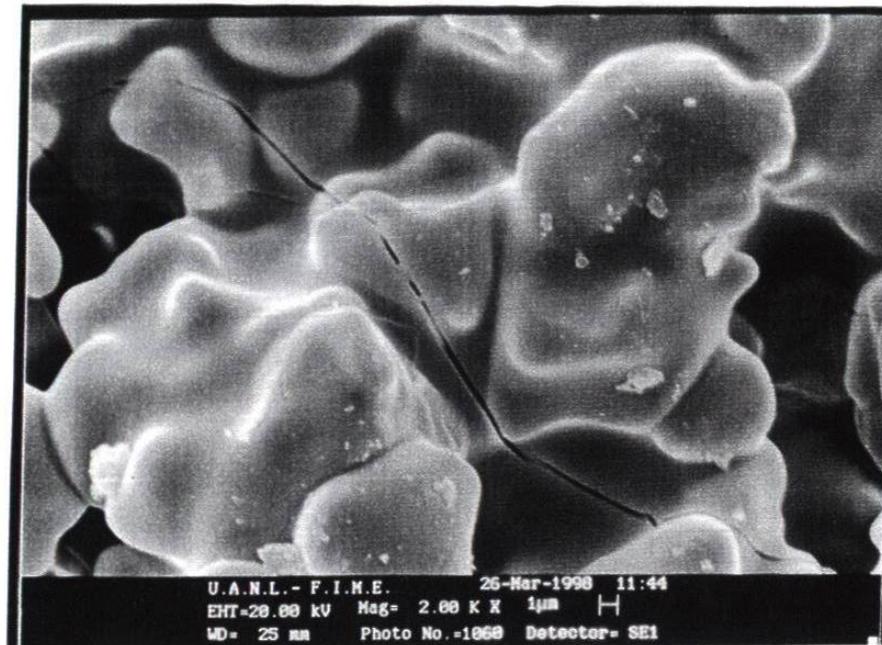


Fig. 6.7-a Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 1.

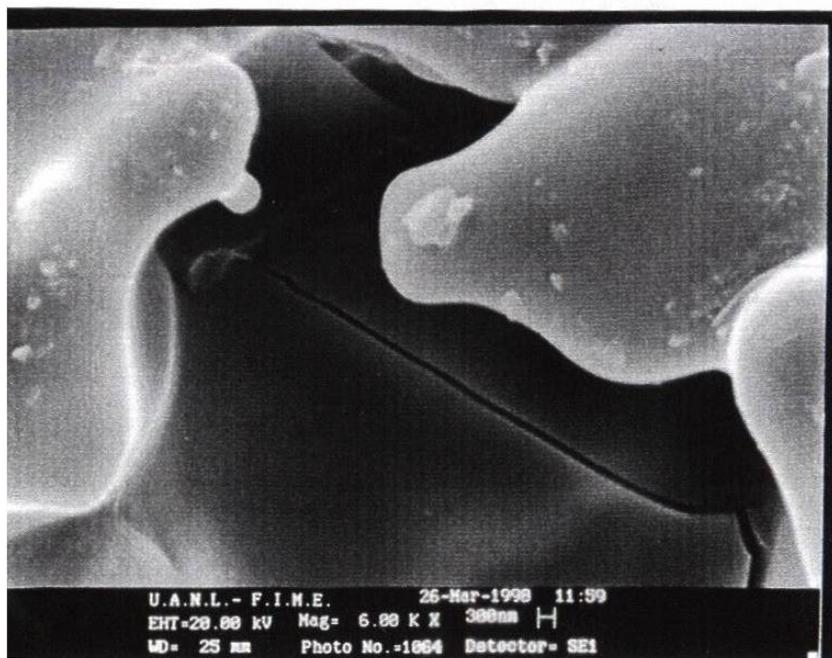
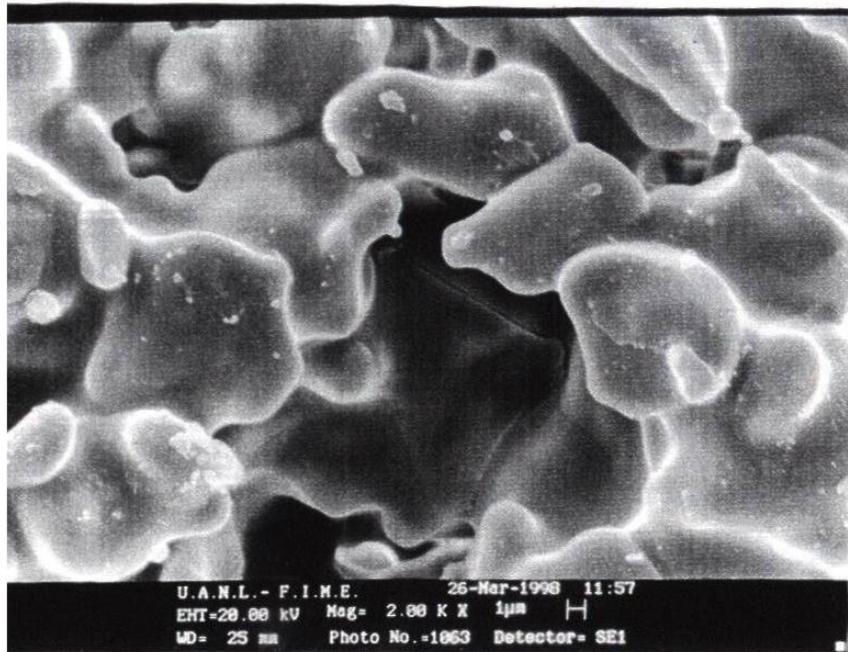


Fig. 6.7-b Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 2.

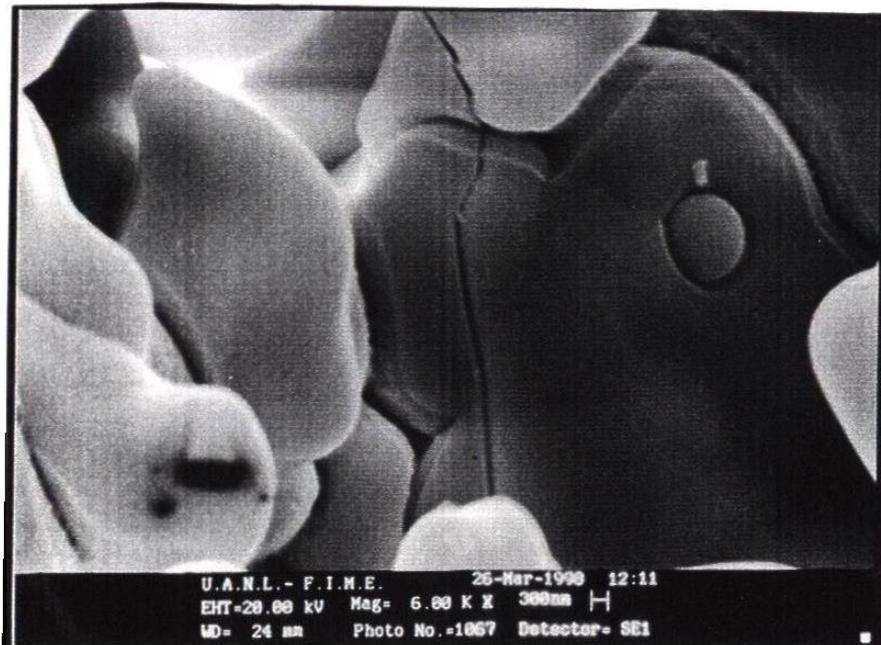
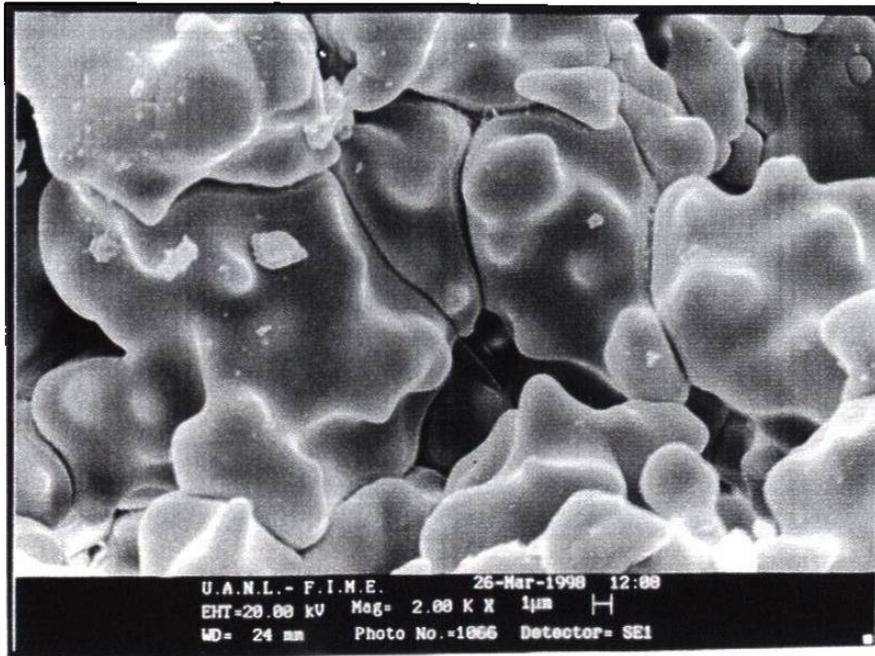


Fig. 6.7-c Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 3.

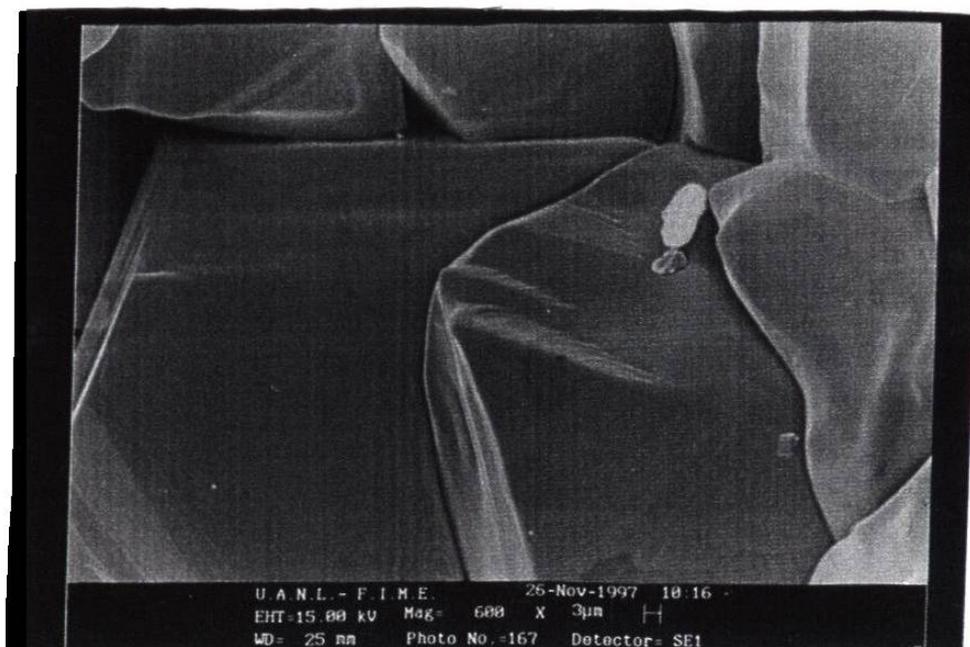
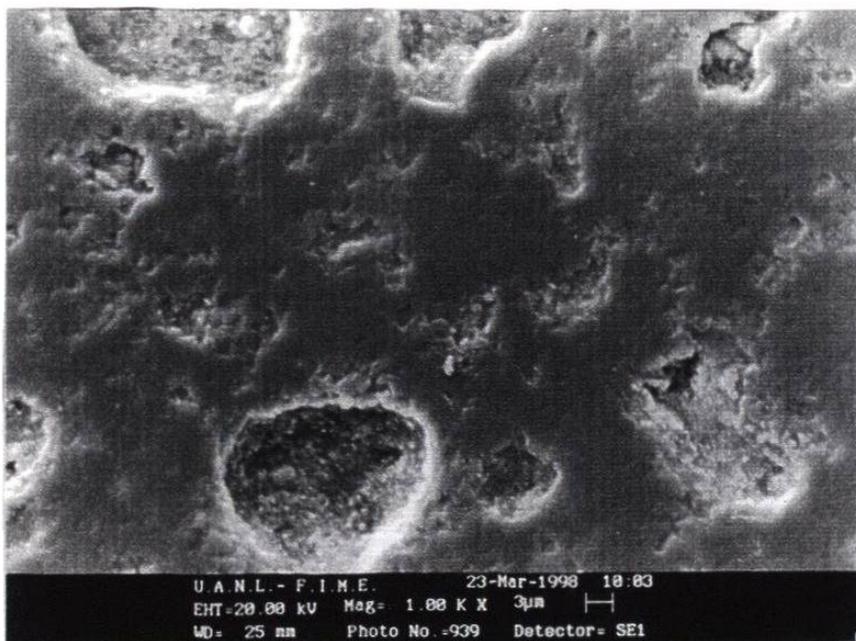
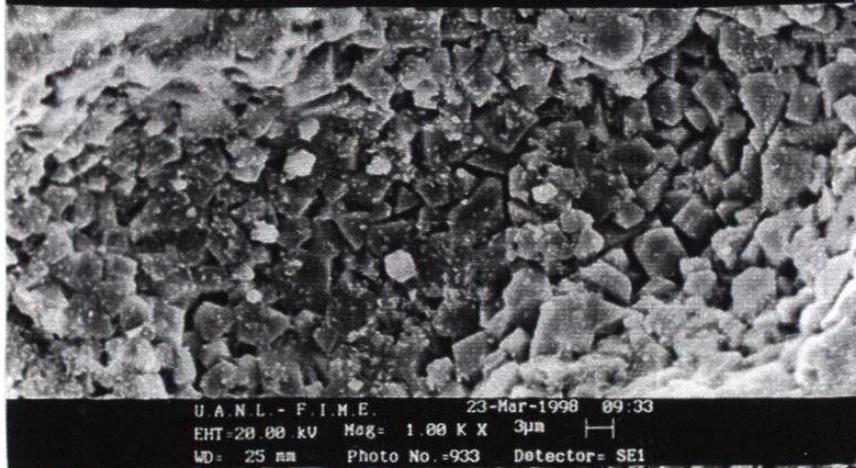


Fig. 6.8 Micrografía de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ procesado en microondas.

a)BC1



b)BC2



c)BC3

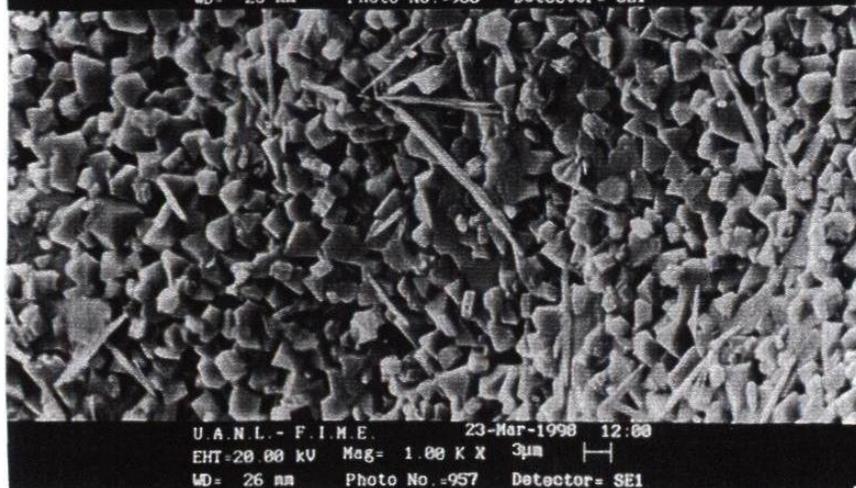


Fig. 6.9 Micrografías de M.E.B. de BC1 (a), BC2 (b) y BC3 (c).

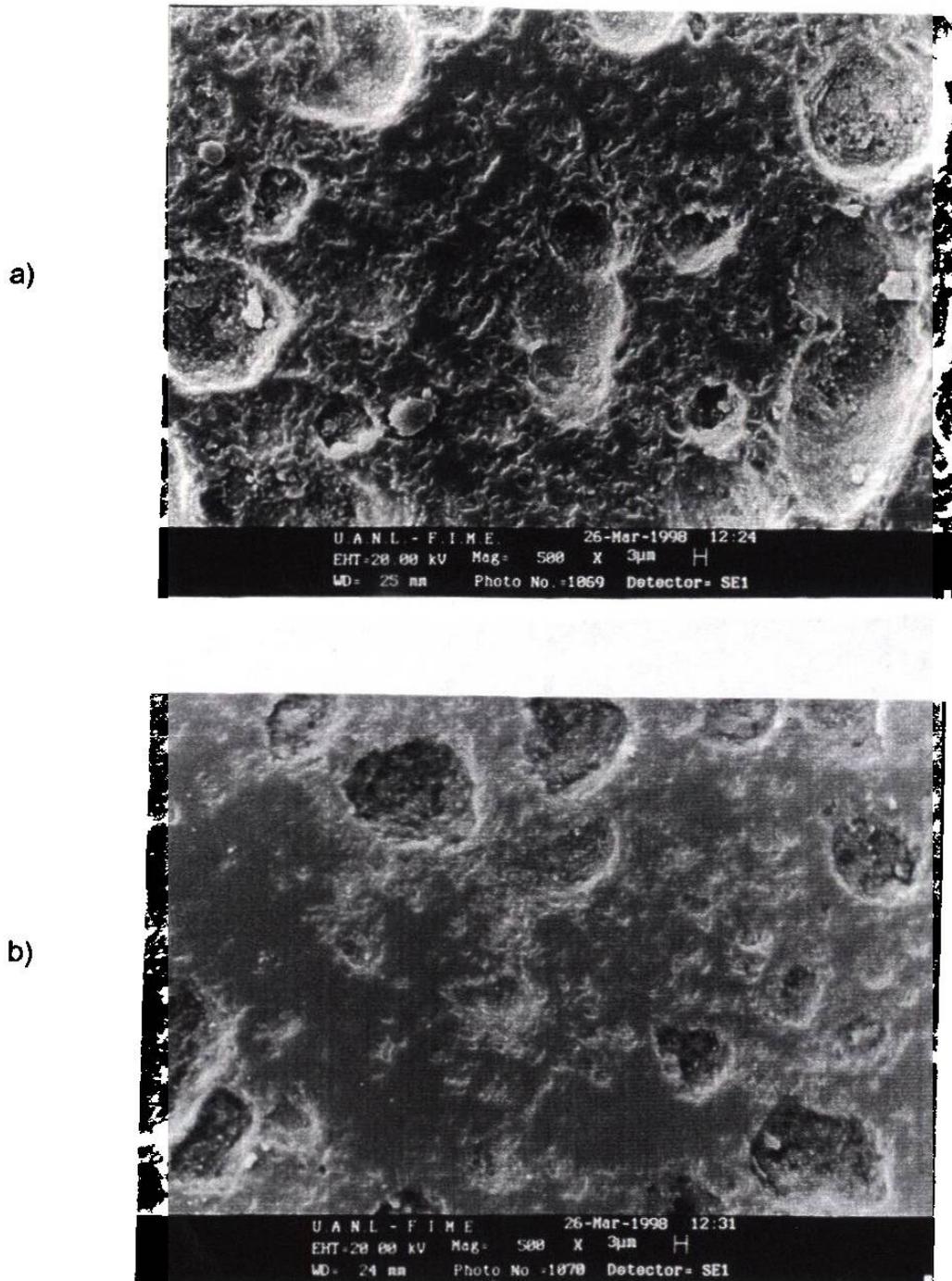


Fig. 6.10 Micrografías de M.E.B. de la muestra BC1, a)centro y b)borde de la muestra.

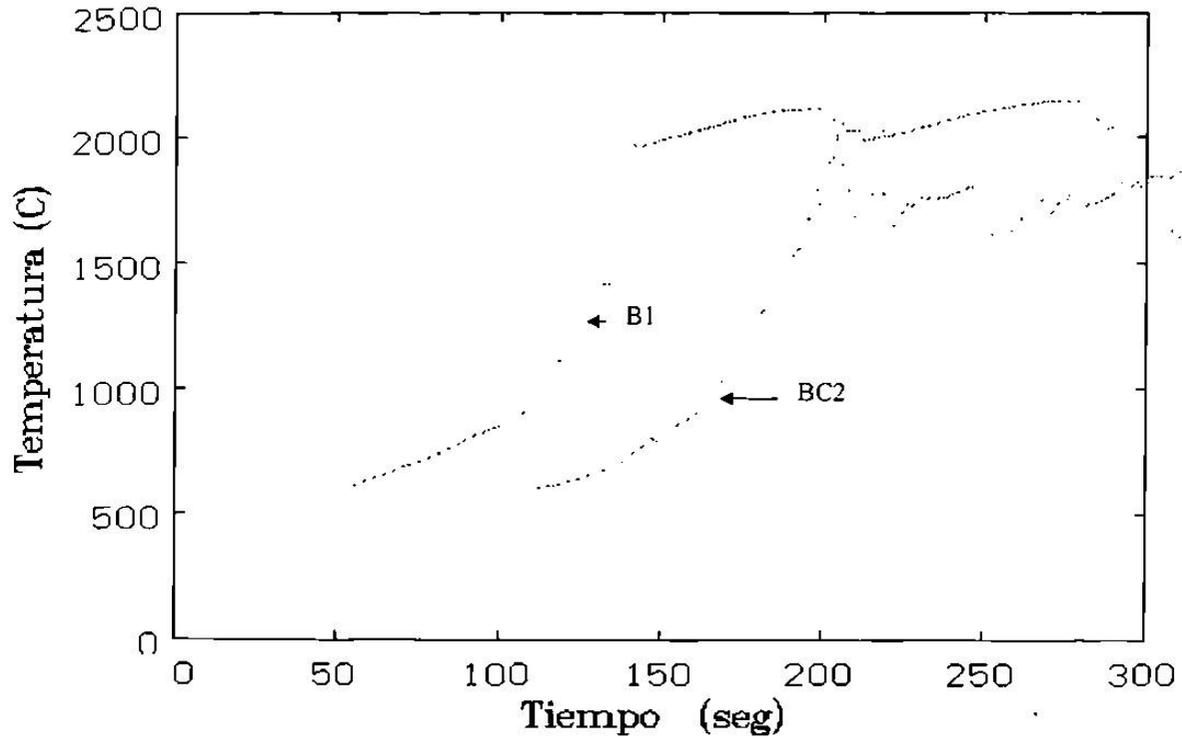


Fig. 6.11 Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y BC2

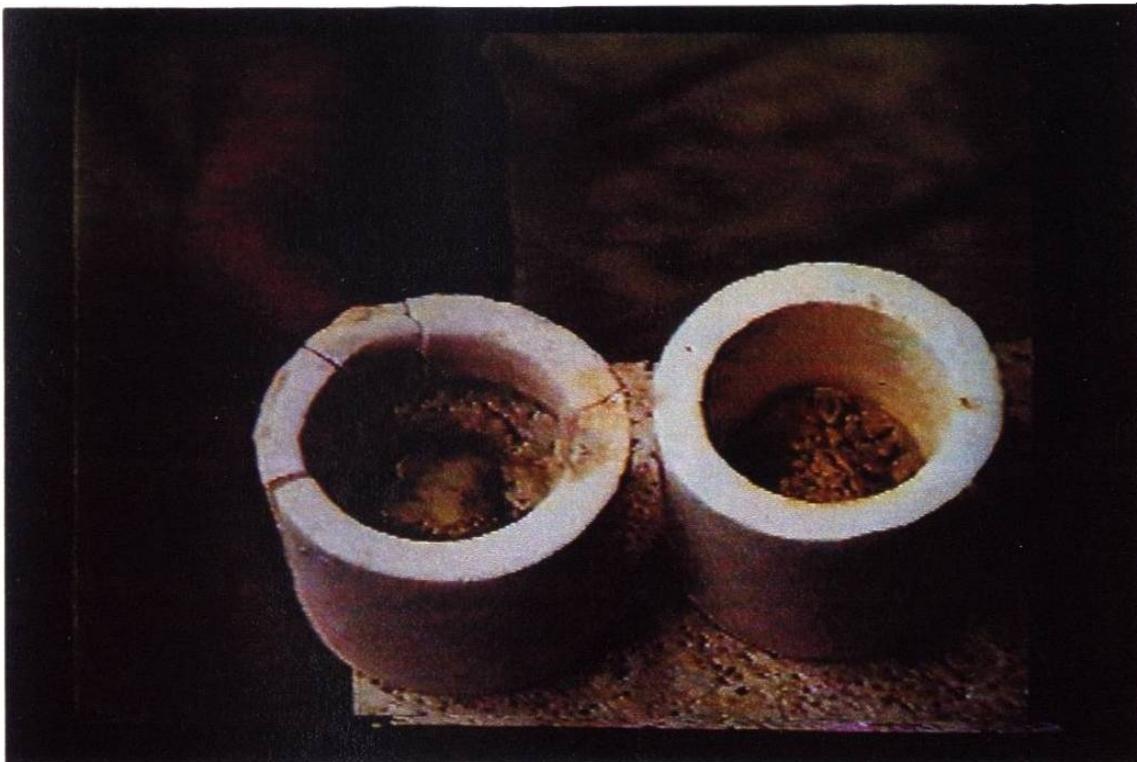


Fig. 6.12 Fotografía de dos muestras de BaTiO_3 procesadas con microondas.

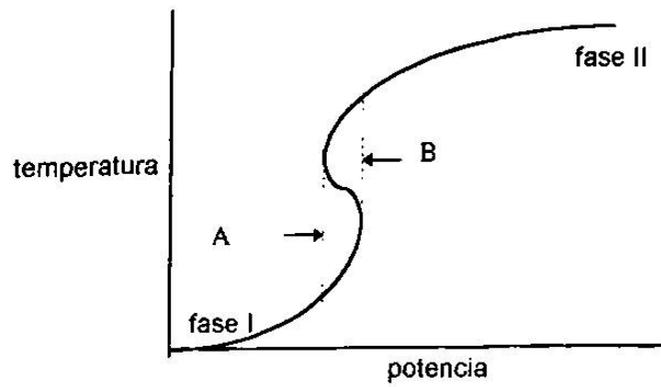


Figura 6.13 Gráfico de potencia contra temperatura tipo s.

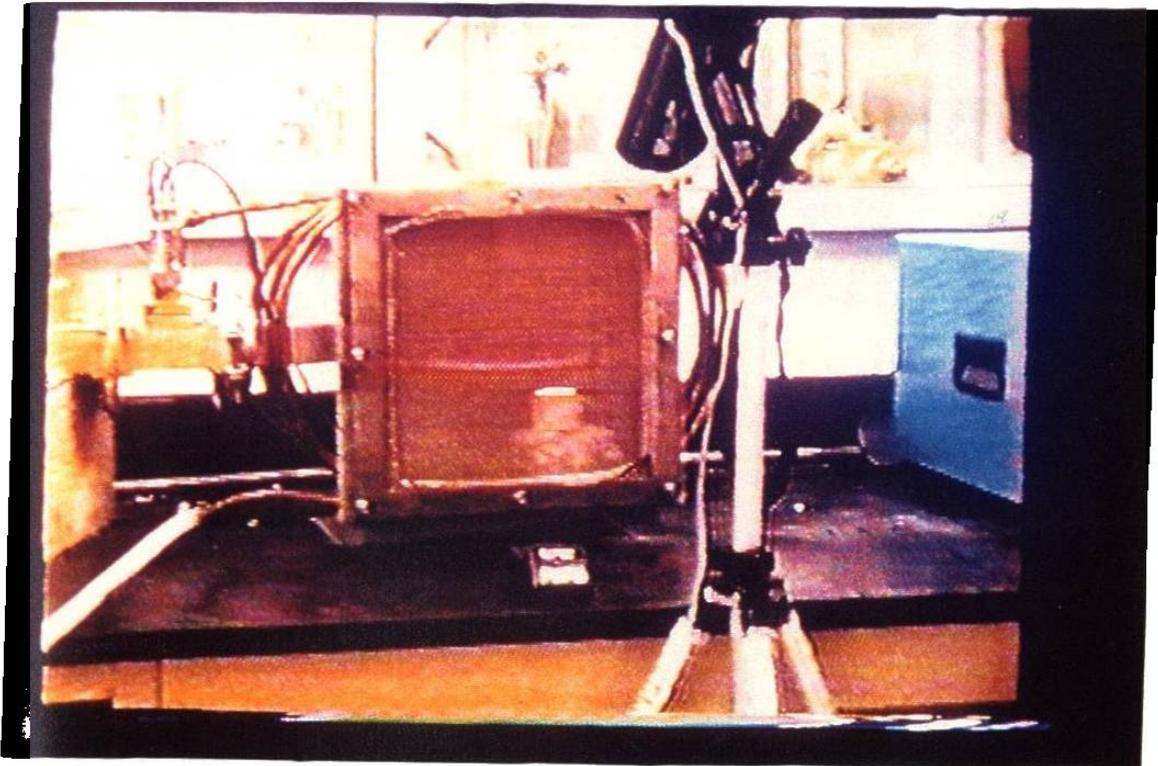


Fig. 6.14-a Fotografía de un experimento donde se muestra la cavidad y la colocación del crisol.

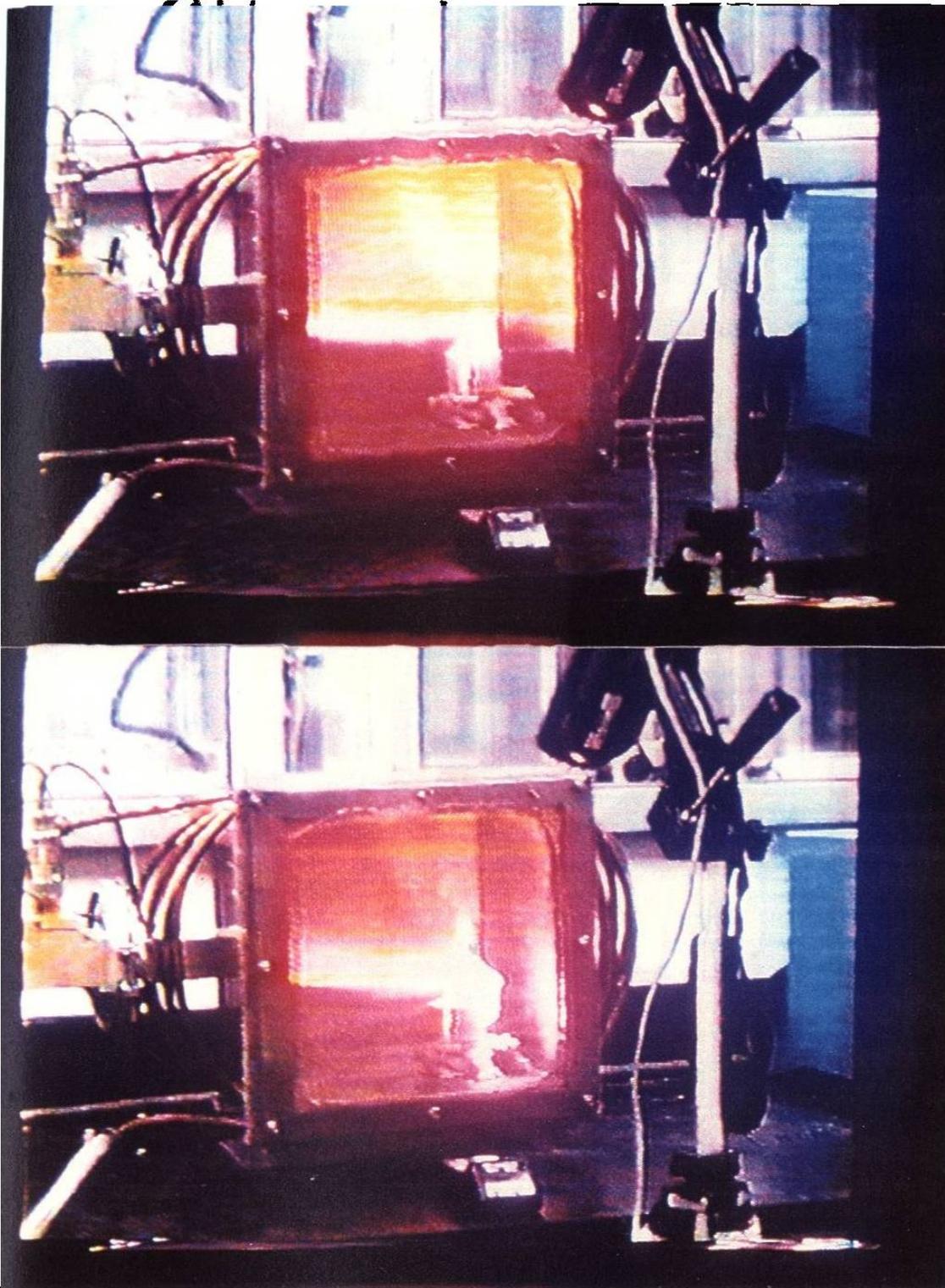


Fig. 6.14-b Secuencia de fotografías de un experimento donde se muestra la formación de una flama.

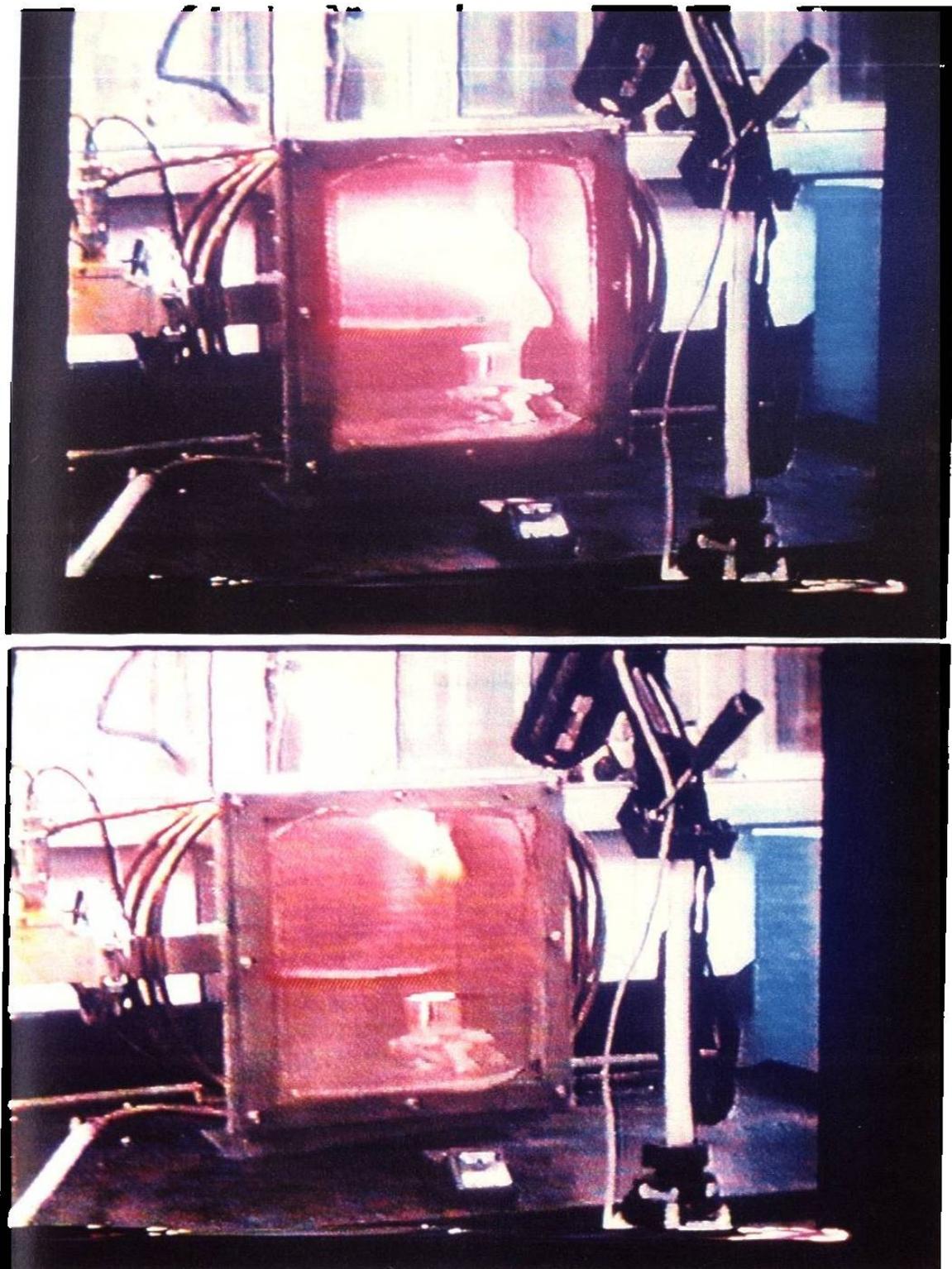


Fig. 6.14-c Secuencia de fotografías de un experimento donde la flama se extiende y se separa del crisol.

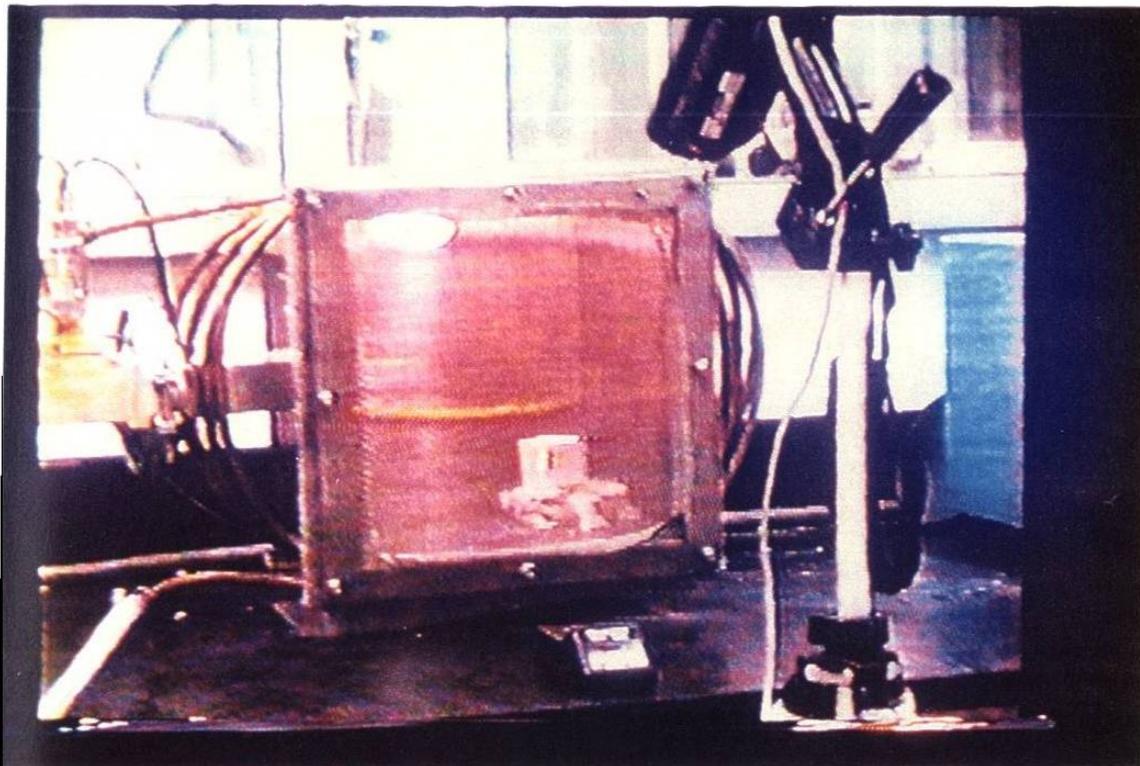


Fig. 6.14-d Fotografía de un experimento donde se muestra una nube "ionizada" en el techo de la cavidad.

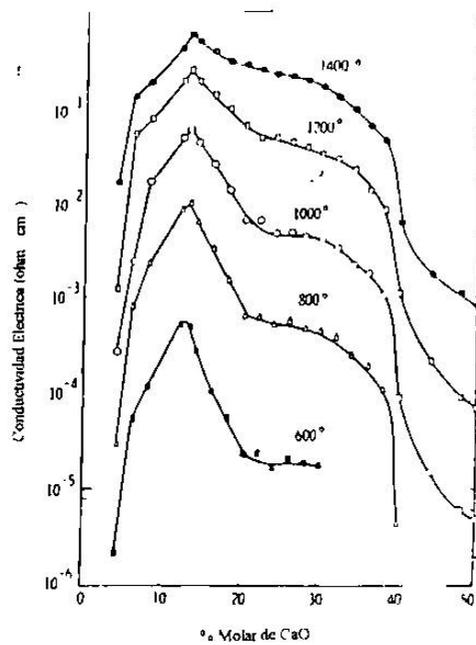


Fig. 6.15 Datos isotérmicos de conductividad-composición para el sistema ZrO₂-CaZrO₃ [40]

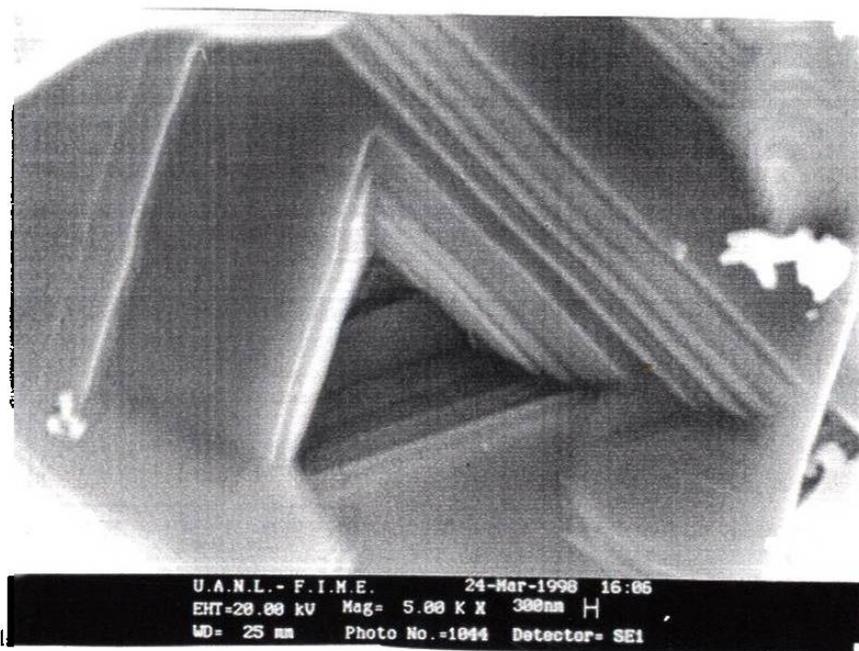


Fig. 6.16 Micrografía de una muestra de espinel $ZnAl_2O_4$ procesado en microondas donde se observa la formación en capas de los granos.

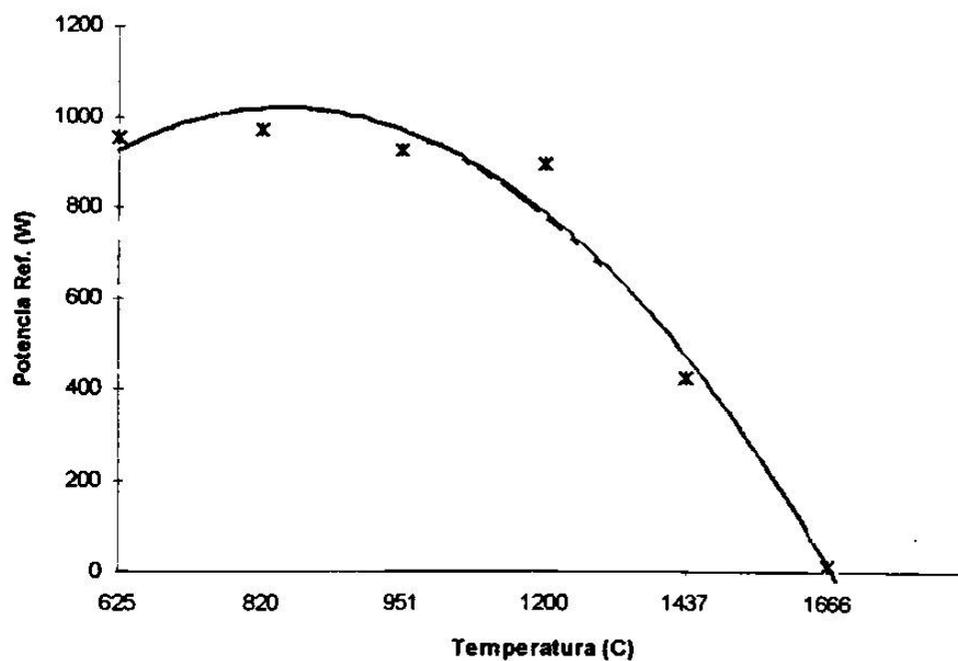


Fig. 6.17 Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la prueba Z7.

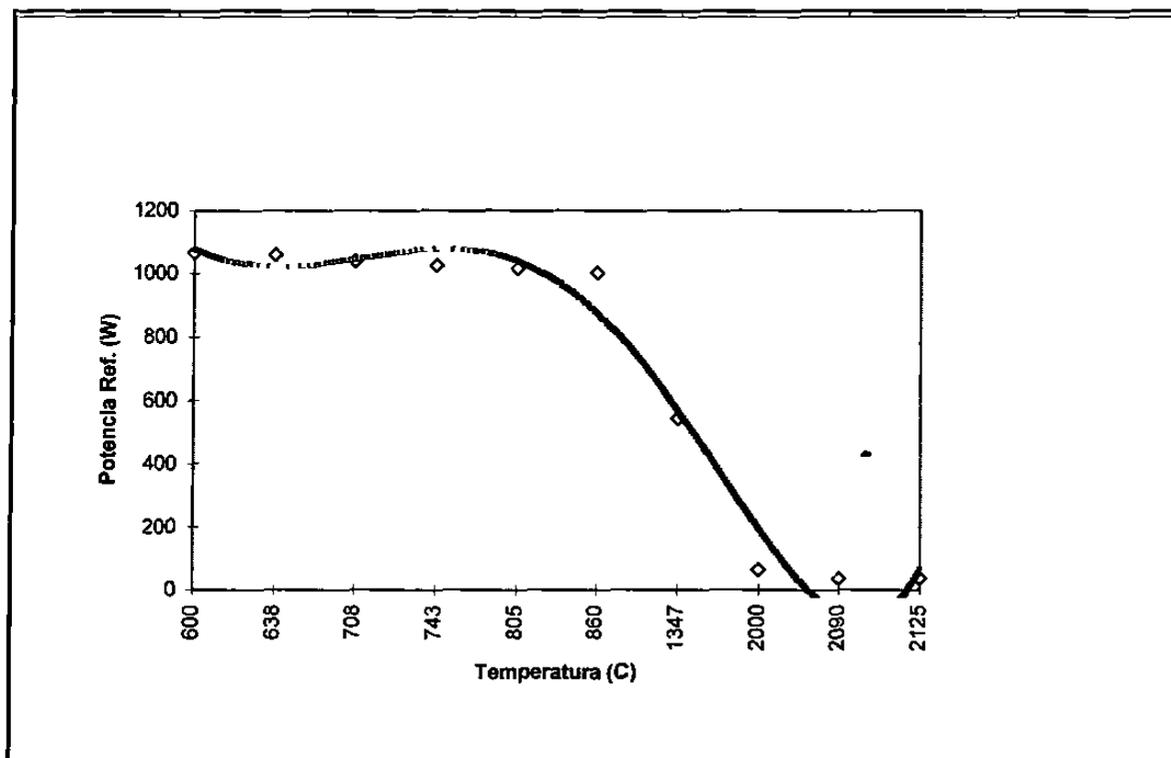


Fig. 6.18 Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la pruebas B1.

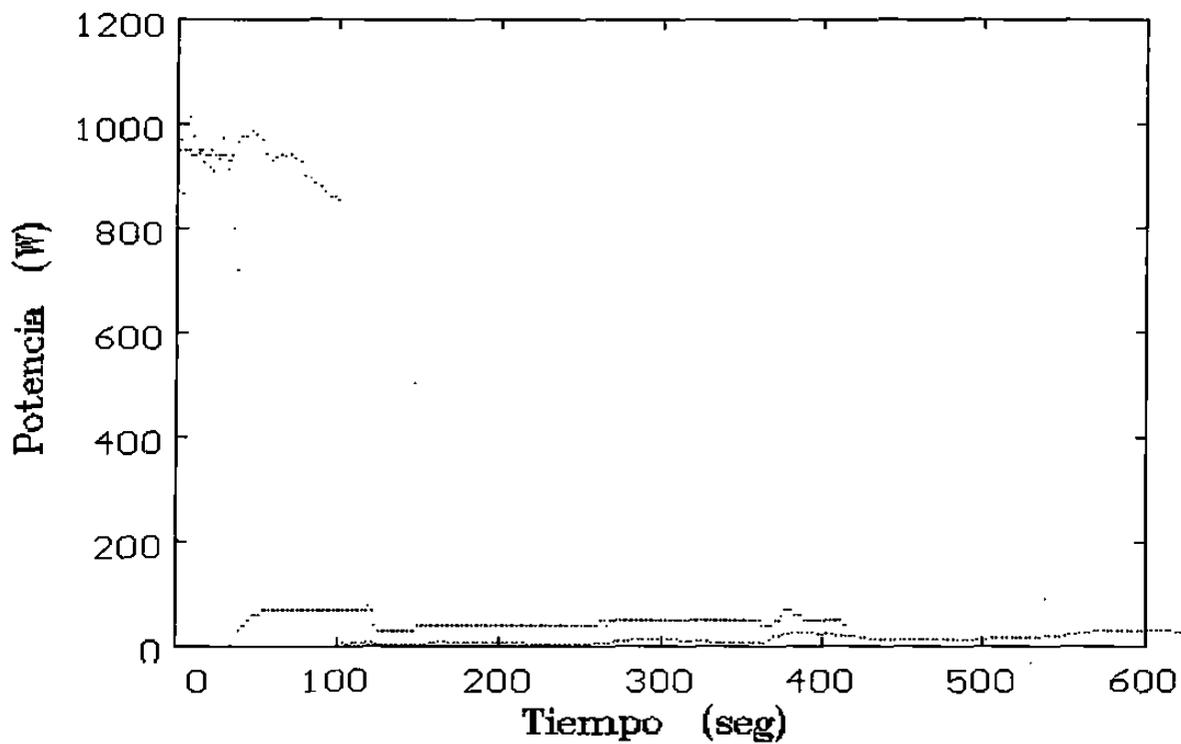


Fig. 6.19 Gráficos de potencia reflejada de pruebas para obtener CaZrO_3 (A) y BaTiO_3 (B).

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos permiten plantear las siguientes conclusiones:

- La energía de microondas resultó efectiva en la obtención de los materiales cerámicos CaZrO_3 y MgAl_2O_4 con características microestructurales semejantes a los materiales electrofundidos.
- En las pruebas de obtención de CaZrO_3 El parámetro de compactación fué indiferente respecto a la temperatura máxima obtenida.
- En las pruebas de obtención de CaZrO_3 el nivel de potencia de 1500 W es suficiente para lograr la reacción.
- Se determina que la variable más importante, bajo las condiciones de este estudio, en el procesamiento de CaZrO_3 es la potencia utilizada.
- La utilización de reactivos tipo carbonatos ocasiona la generación de porosidades relativamente grandes debido al escape de CO en la fase inicial de sinterización.

- En las pruebas de obtención de MgAl_2O_4 el parámetro de compactación influyó de manera significativa en el proceso de reacción debido a los gradientes de presión generados en las muestras por la técnica de compactación utilizada.
- En las pruebas de obtención de MgAl_2O_4 con CaO la rapidez de calentamiento provocó la formación de microestructuras tipo espinas.
- Los análisis mediante M.E.B. en las pruebas de obtención de MgAl_2O_4 y ZnAl_2O_4 demostraron la influencia de la cantidad de área superficial expuesta al campo de microondas para un mayor calentamiento en materiales poco absorbedores de microondas.
- Es importante el estudio de la formación de segundas fases, ya que éstas pueden ser propiciadoras, generadoras o inhibidoras del calentamiento efectivo y, por ende, del grado de reacción final en el procesamiento de materiales cerámicos con microondas.
- Se sugiere que el aumento en conductividad sea el mecanismo de calentamiento por microondas de los materiales cerámicos aquí tratados.
- Se comparó el procesamiento de dos materiales con estructuras cristalinas similares a las tratadas aquí: titanato de calcio y espinel alúmina-cinc, y se confirma que las diferencias, en cuanto a tiempos de reacción, están en función de las características propias de los elementos en cuestión.

7.2 Recomendaciones

Así mismo, la experiencia adquirida en el desarrollo del presente trabajo permiten sugerir líneas de acción en la mejora de resultados así como el establecimiento de rutas de investigación, las cuales se mencionan a continuación.

En el manejo de estos mismos procesos bajo atmósferas inertes se esperarían mejores resultados, en cuanto a sinterabilidad, ya que esto conlleva a una completa eliminación de porosidad.

La utilización de una cavidad cilíndrica permitiría una mayor homogeneización del establecimiento de los campos electromagnéticos permitiendo esto un mayor control en pérdidas en las paredes de la cavidad.

Existen materiales en la industria de los cerámicos con costos de producción muy altos debido a las altas temperaturas de formación como lo son: el SiC y el NB, así como los cerámicos PbTiO_3 aleado con el CaZrO_3 utilizados en la industria electrónica, el desarrollo de estos materiales es viable con el uso de energía de microondas y, para la sinterización de formas de mayor peso, es necesario el estudio de las relaciones con el grado de porosidad más que el tamaño de masa.

APENDICE A.-

Determinación del Campo Eléctrico y Magnético dentro de la guía de onda y análisis físico de la cavidad resonante utilizada en el presente trabajo.

Se supone que el magnetrón genera ondas planas, monocromáticas de la forma:

$$\vec{E} = iE_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t)$$

donde E_0 es una constante entonces de acuerdo a: $\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$, tenemos que:

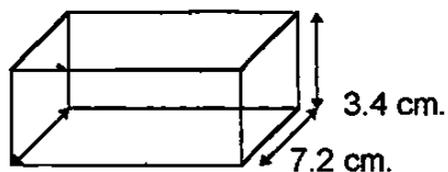
$$\begin{aligned} \text{rot}\vec{E} &= \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) & E_0 \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) & 0 \end{vmatrix} \\ &= i \left[-\frac{\partial}{\partial z} E_0 \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] - j \left[-\frac{\partial}{\partial z} E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] + k(0 - 0) \\ &= i \left\{ - \left[+\sqrt{\epsilon\mu} E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] \right\} - j \left[\sqrt{\epsilon\mu} E_0 \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] \\ &= -i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) - j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \\ \Rightarrow \vec{B} &= \int \left[i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] dt \\ \vec{B} &= -i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sen \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \end{aligned}$$

y considerando la densidad de campo instantáneo se tendría que el vector de Poynting S se representa por $S = \vec{E} \times \vec{H}$,

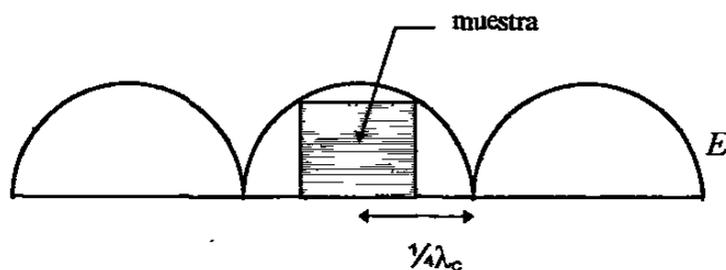
$$\vec{S} = |\epsilon_0 c^2 \vec{E}^2|$$

lo cual al graficar quedaría como se indica en la figura 1-a.

De acuerdo al tipo de guía de onda (WR284) utilizada en este trabajo cuyas dimensiones son las siguientes:



se tendría en el modo fundamental TE_{10} una longitud de onda de corte (λ_c) de 14.4, cm. por lo que llevar ésta a la cavidad cúbica cuyas dimensiones son de 25.4 cm de lado, se tendría un desfaseamiento de $1/8$ de λ_c , lo cual no es representativo en el caso estudiado, ya que el tamaño de la muestra abarca un total aproximado de $1/4 \lambda_c$ de acuerdo al siguiente esquema, y nos asegura la colocación de la muestra en un máximo en campo eléctrico ($1/4 \lambda_c$).



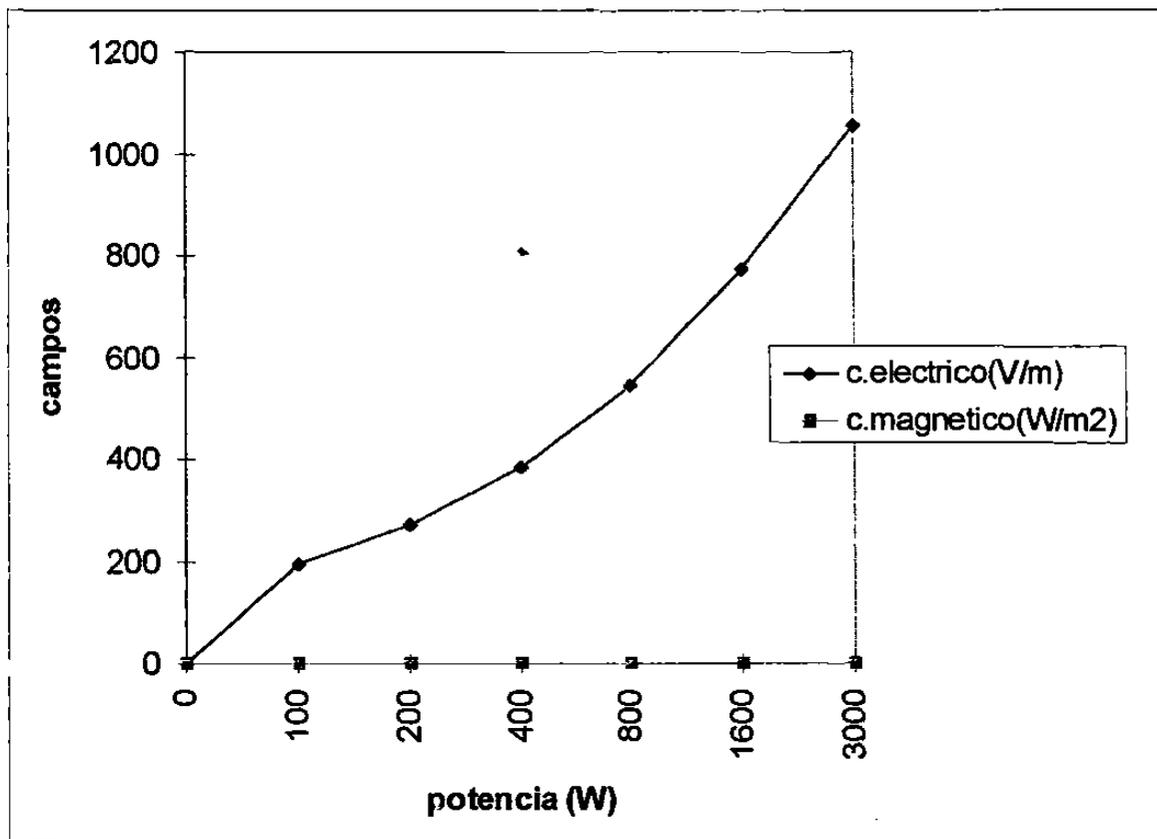
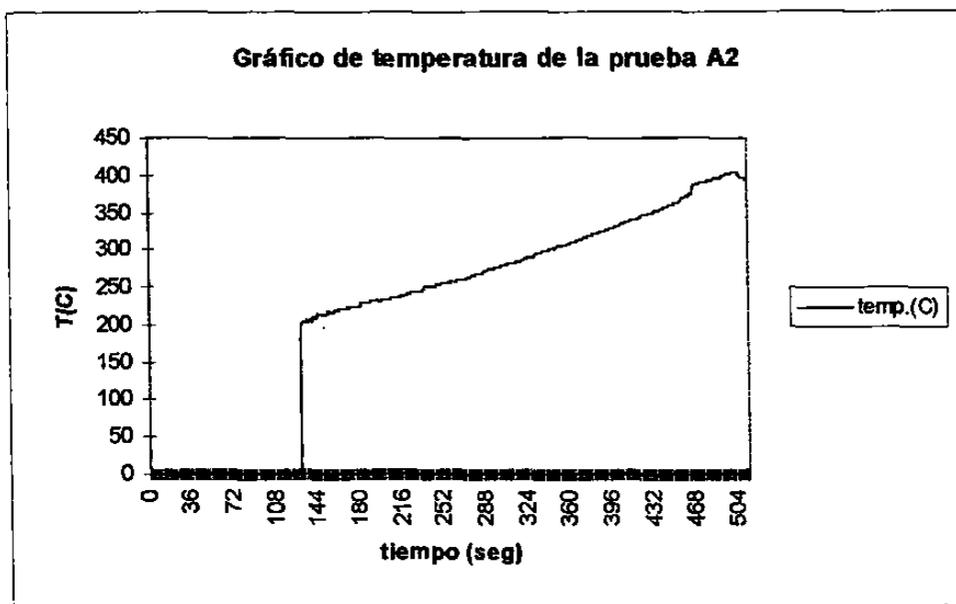
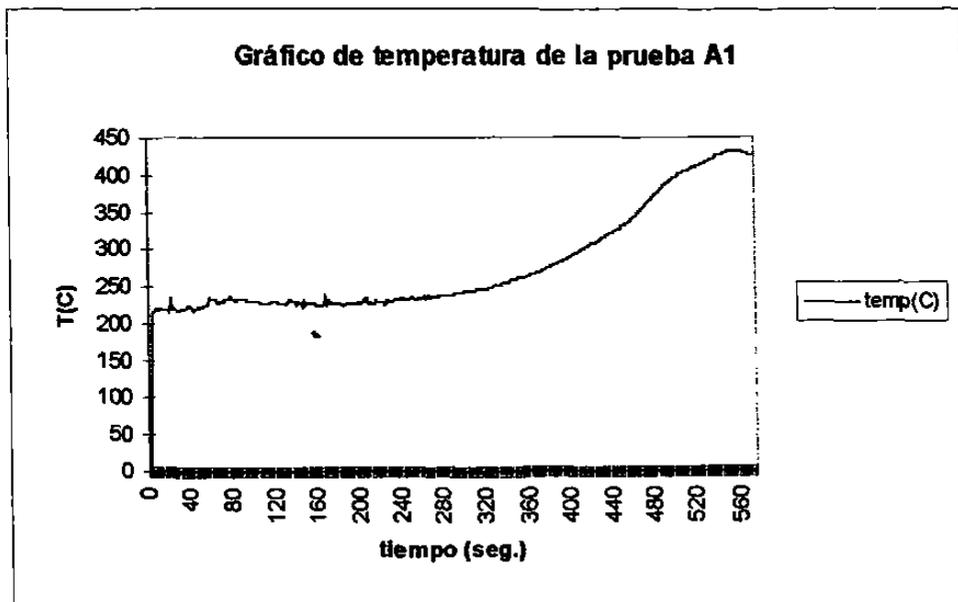
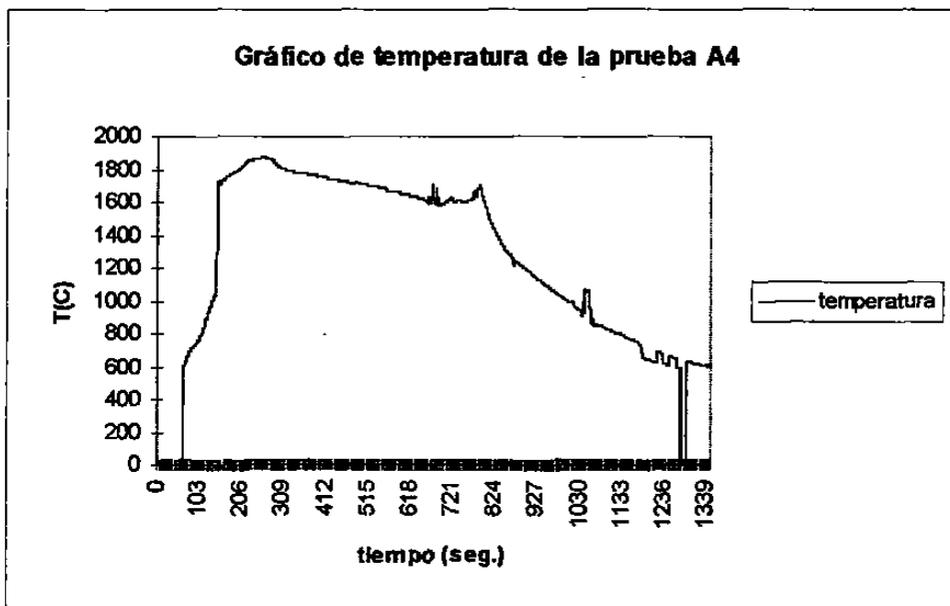
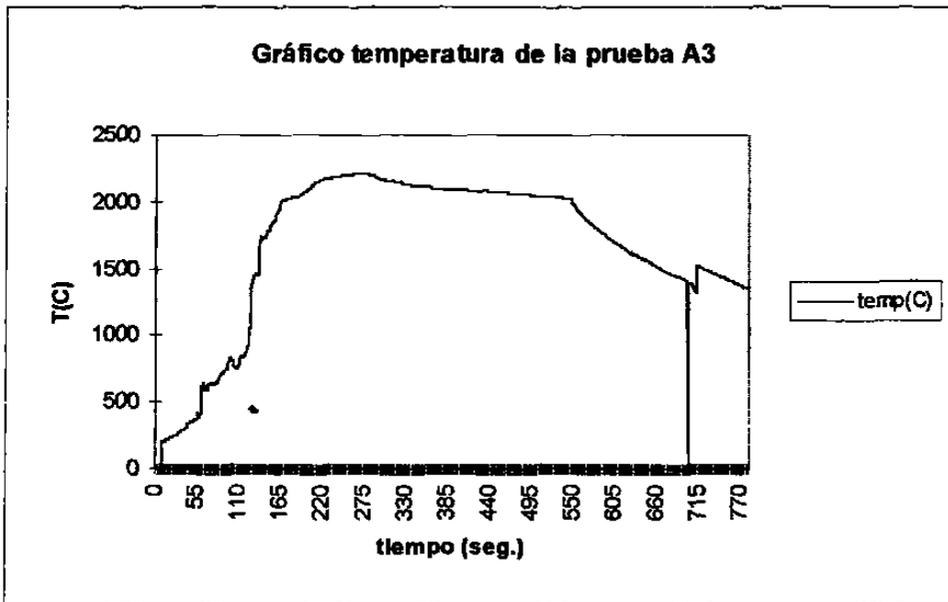


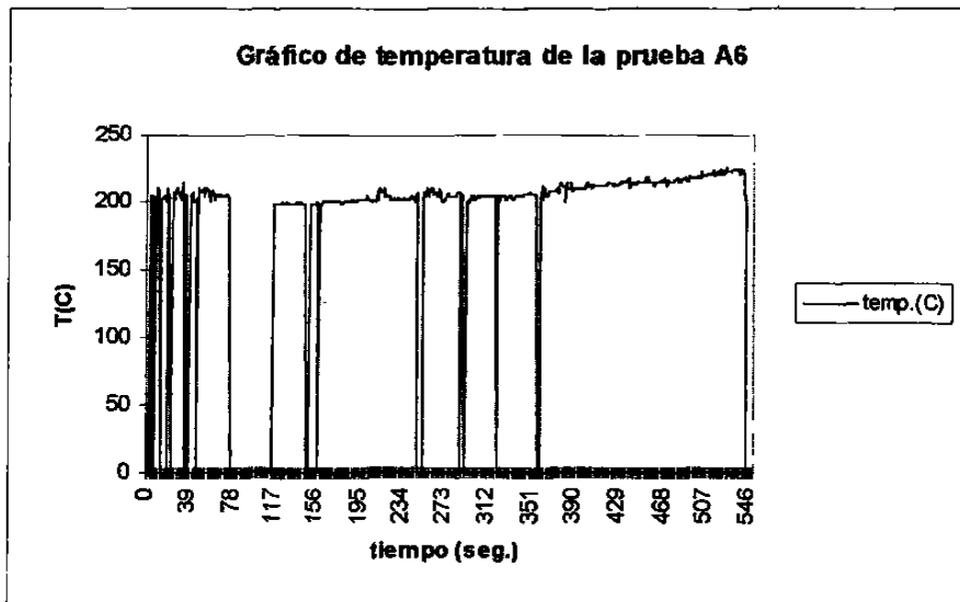
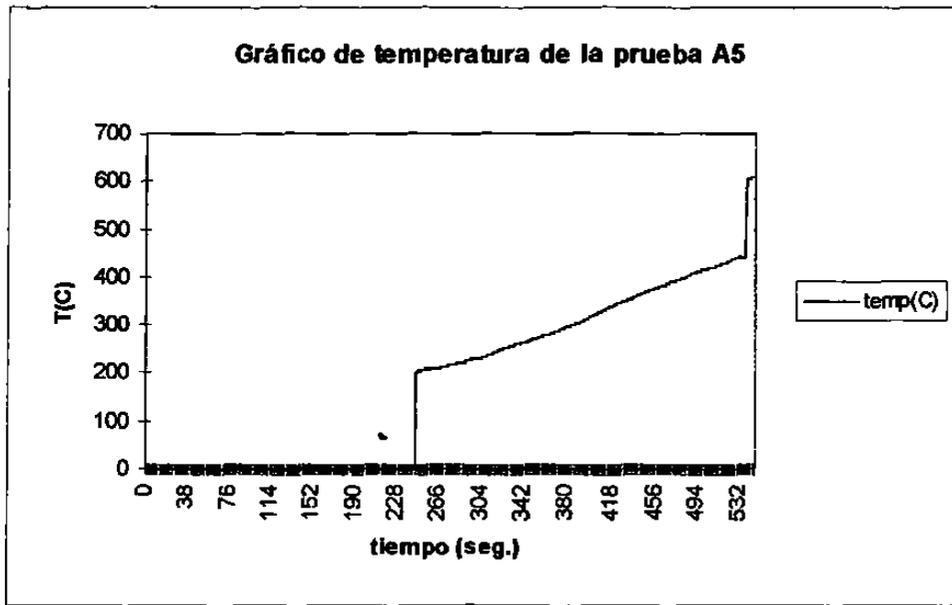
Fig. 1_a Gráfico de la magnitud de los campos eléctricos y magnéticos en función de la potencia aplicada.

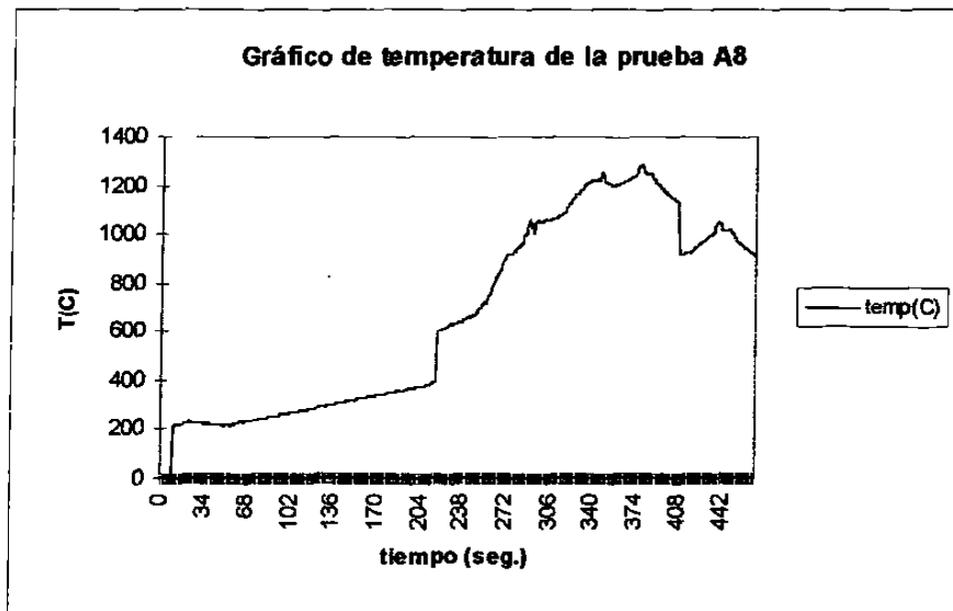
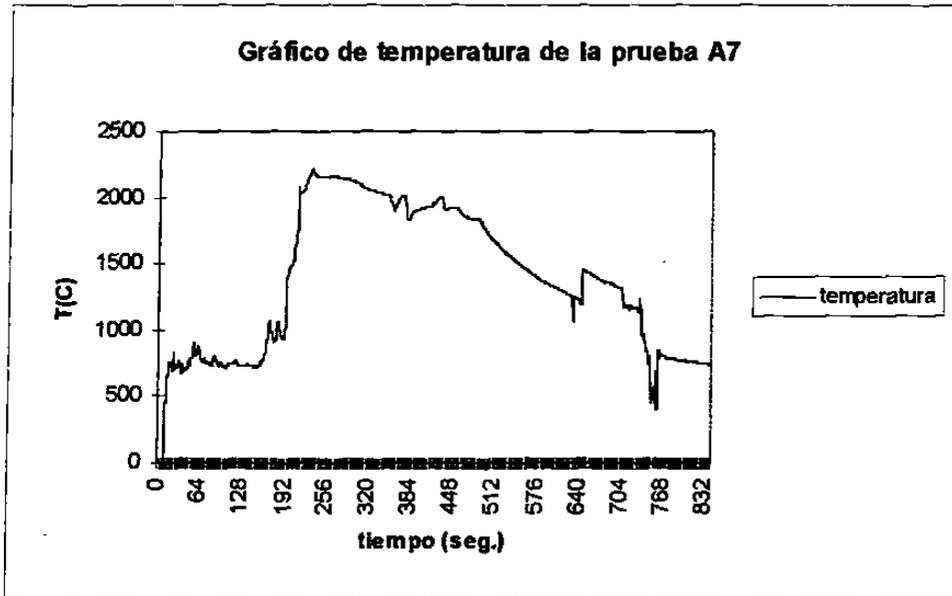
Apéndice B

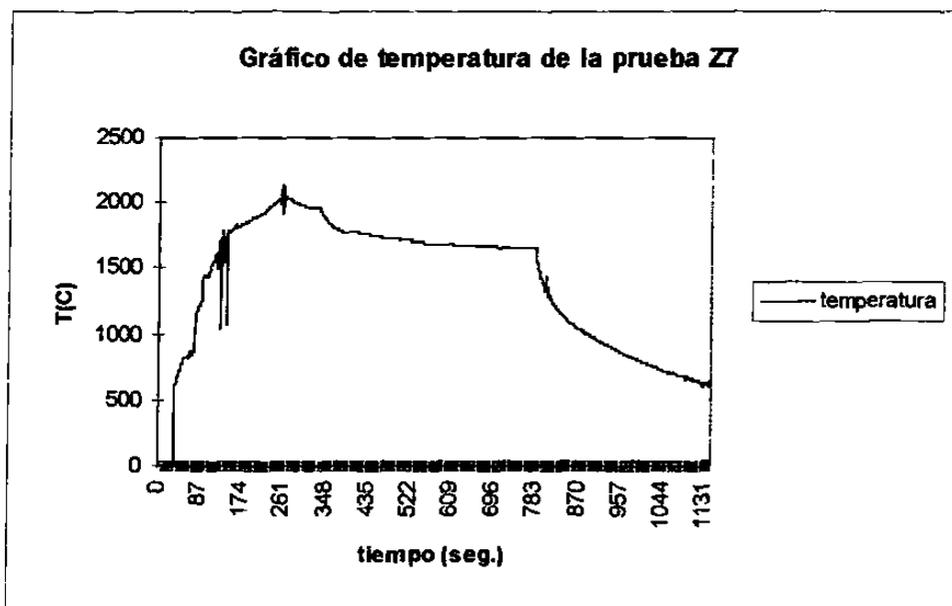
Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de CaZrO_3











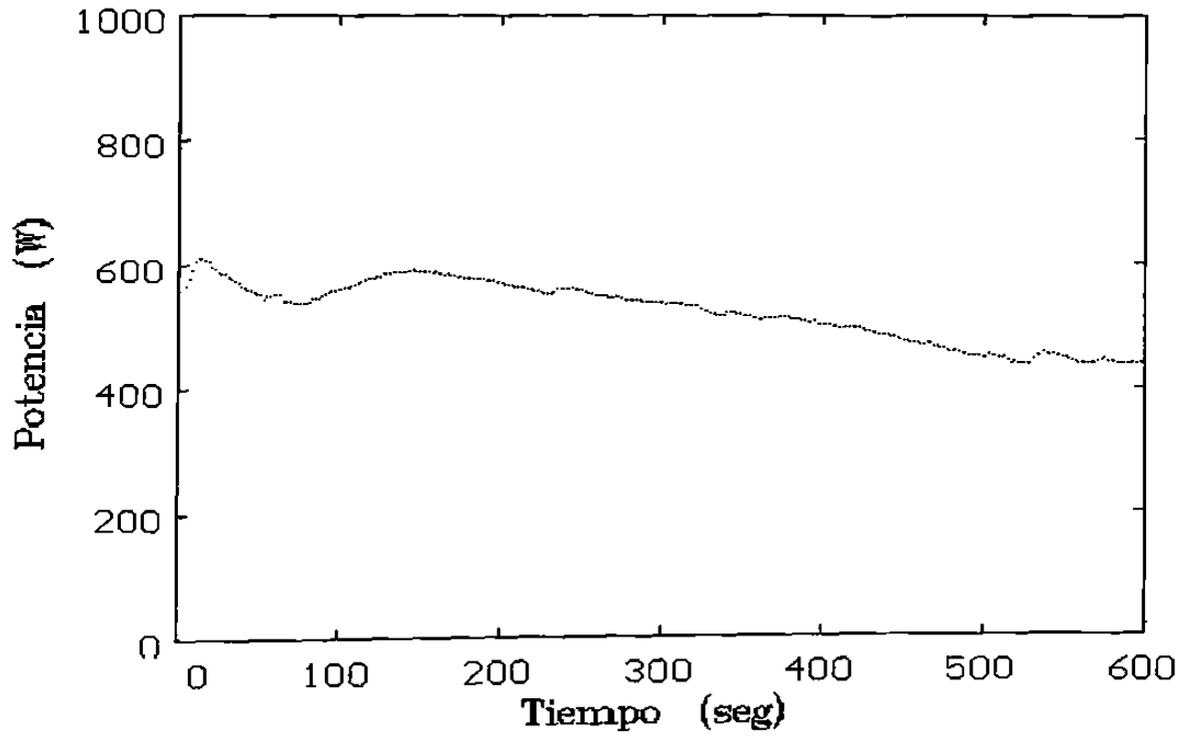


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A1

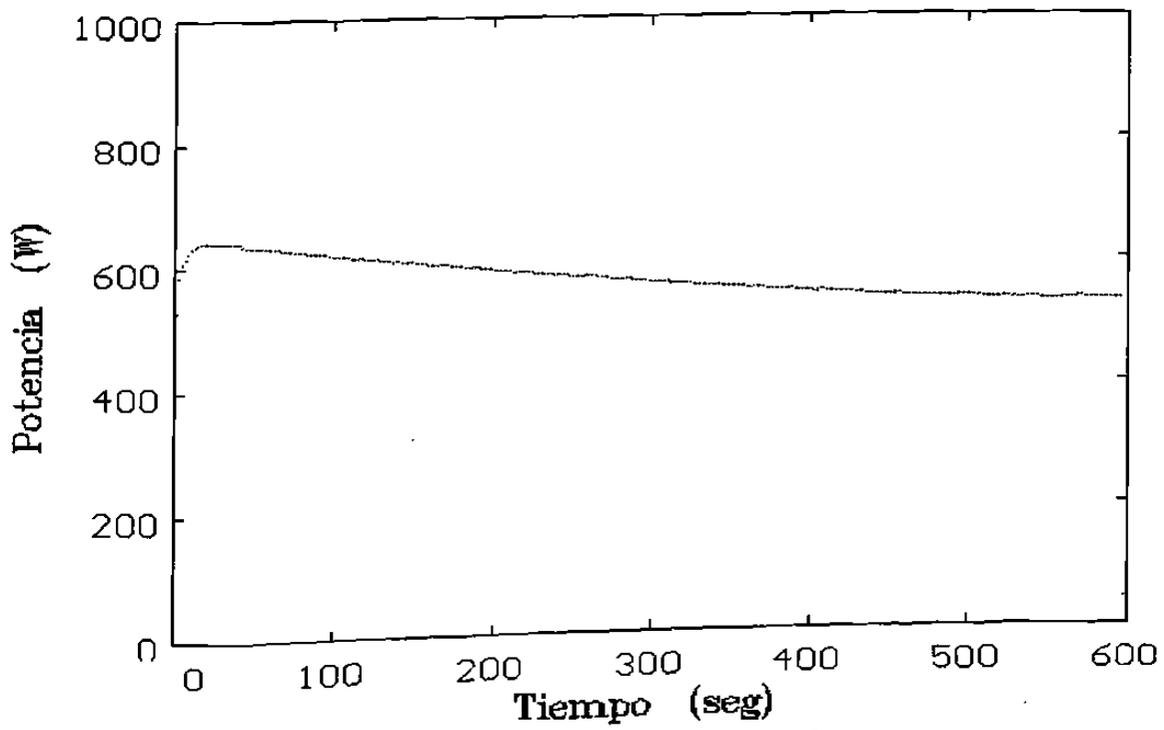


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A2

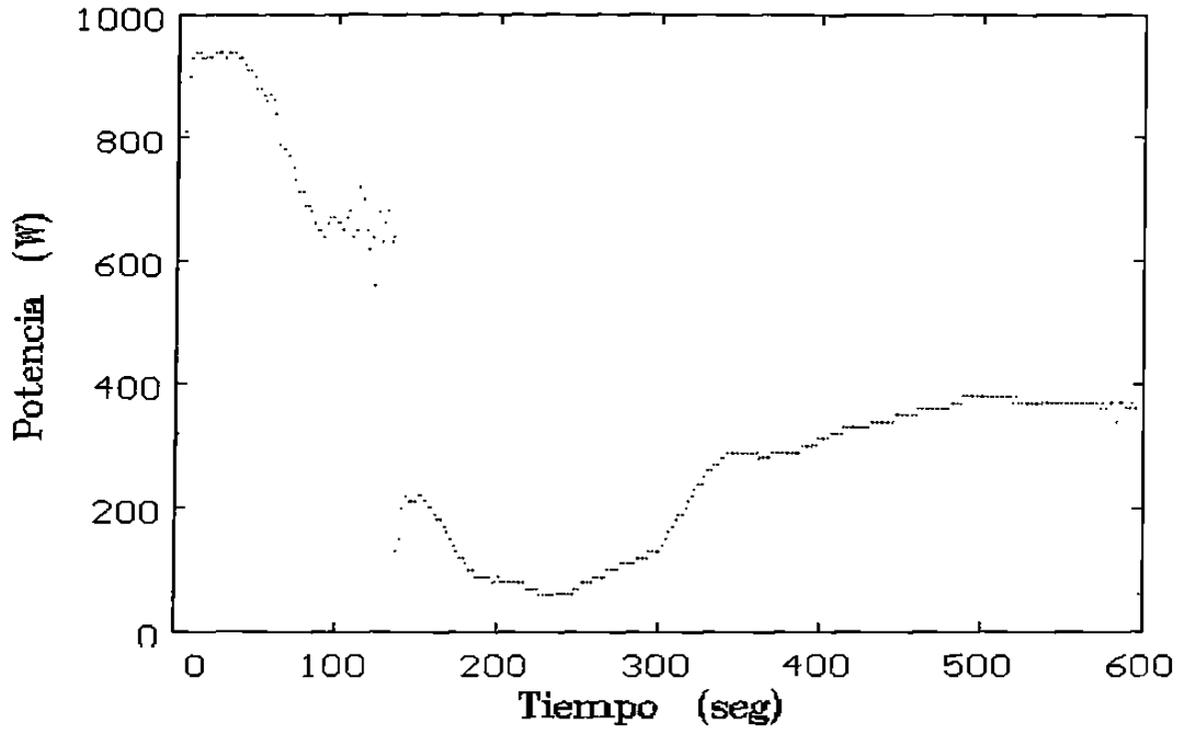


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A3

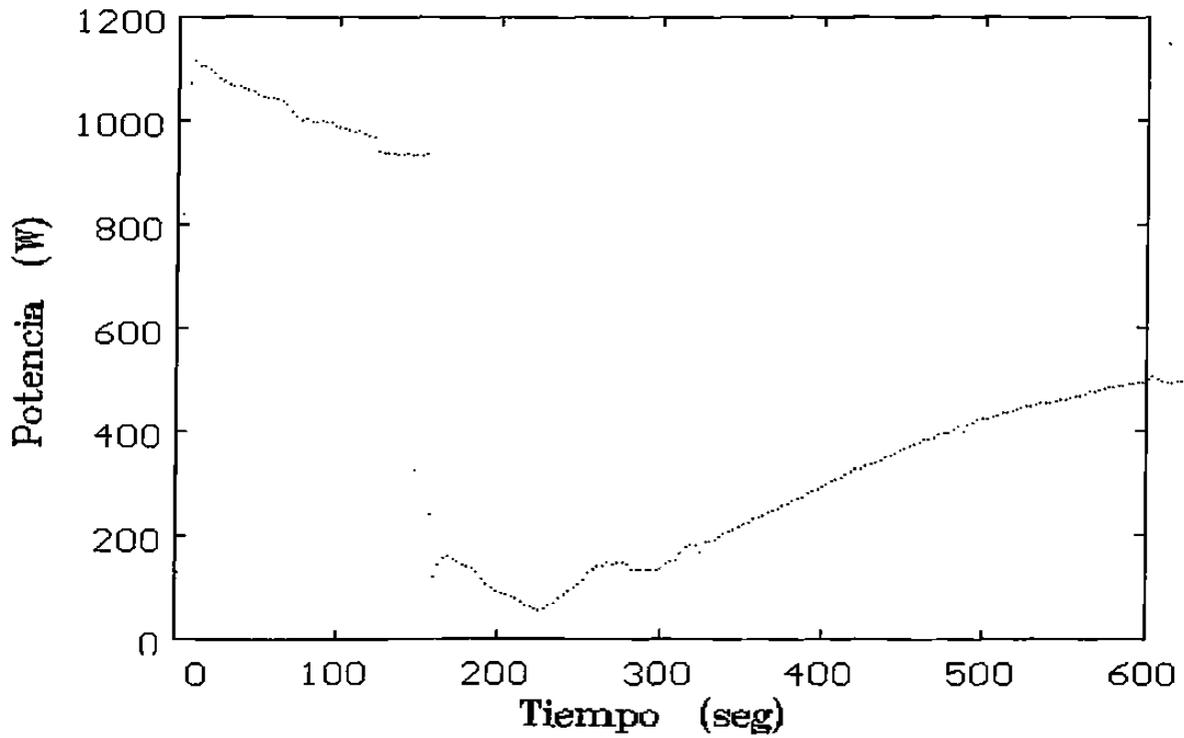


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A4

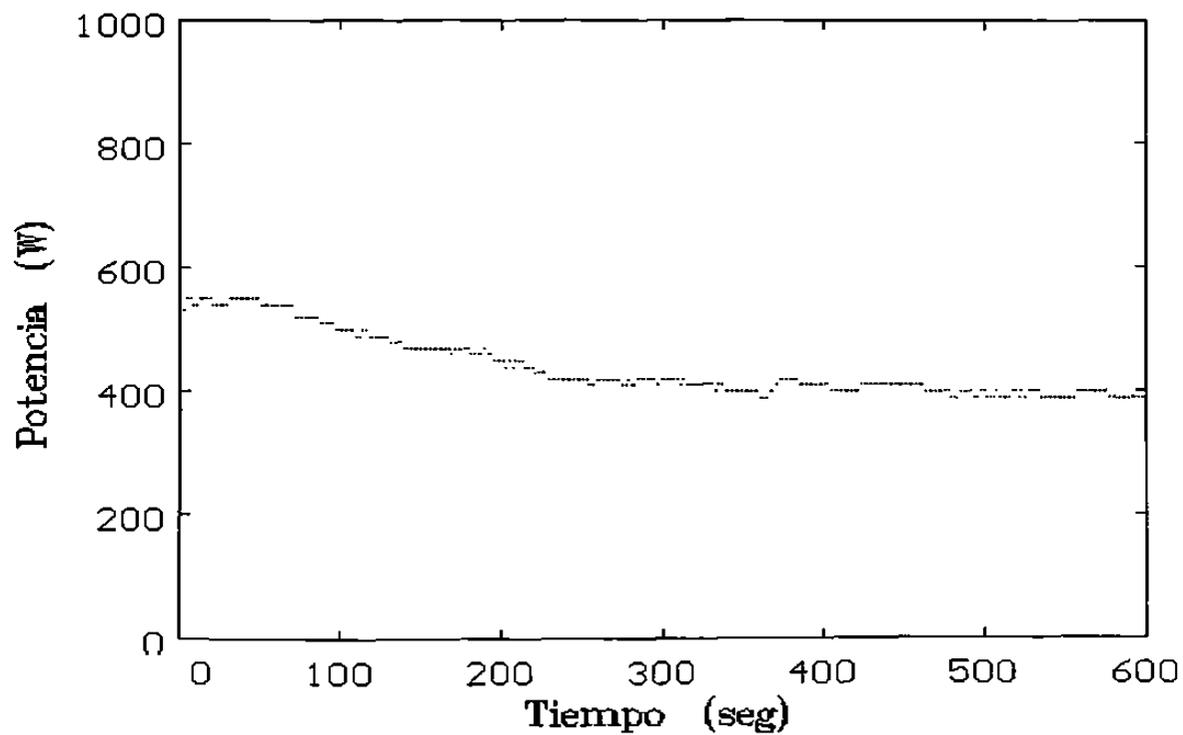


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A5

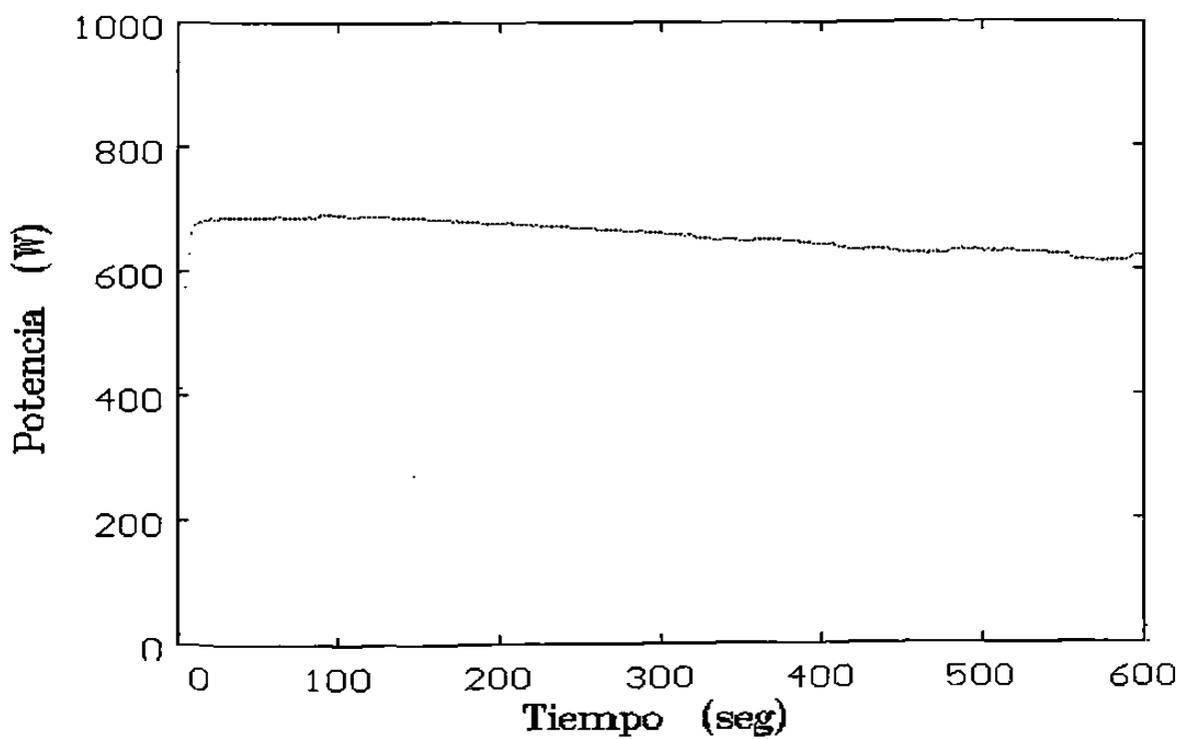


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A6

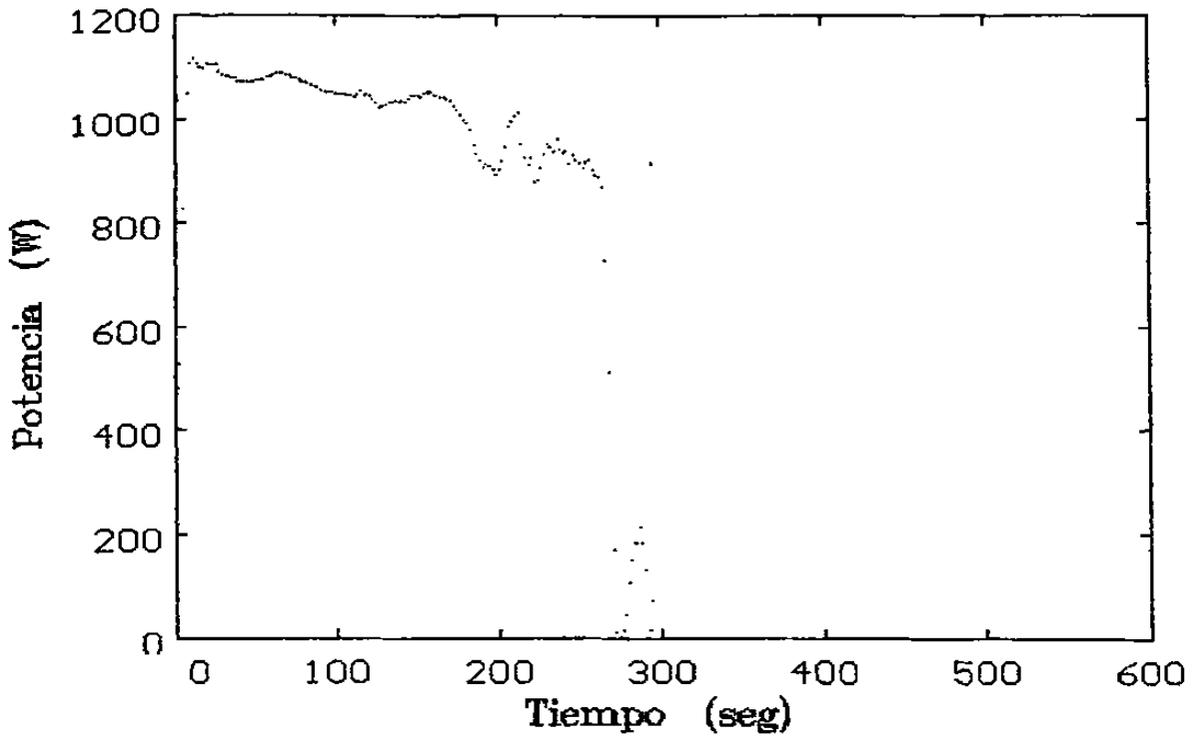


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A7

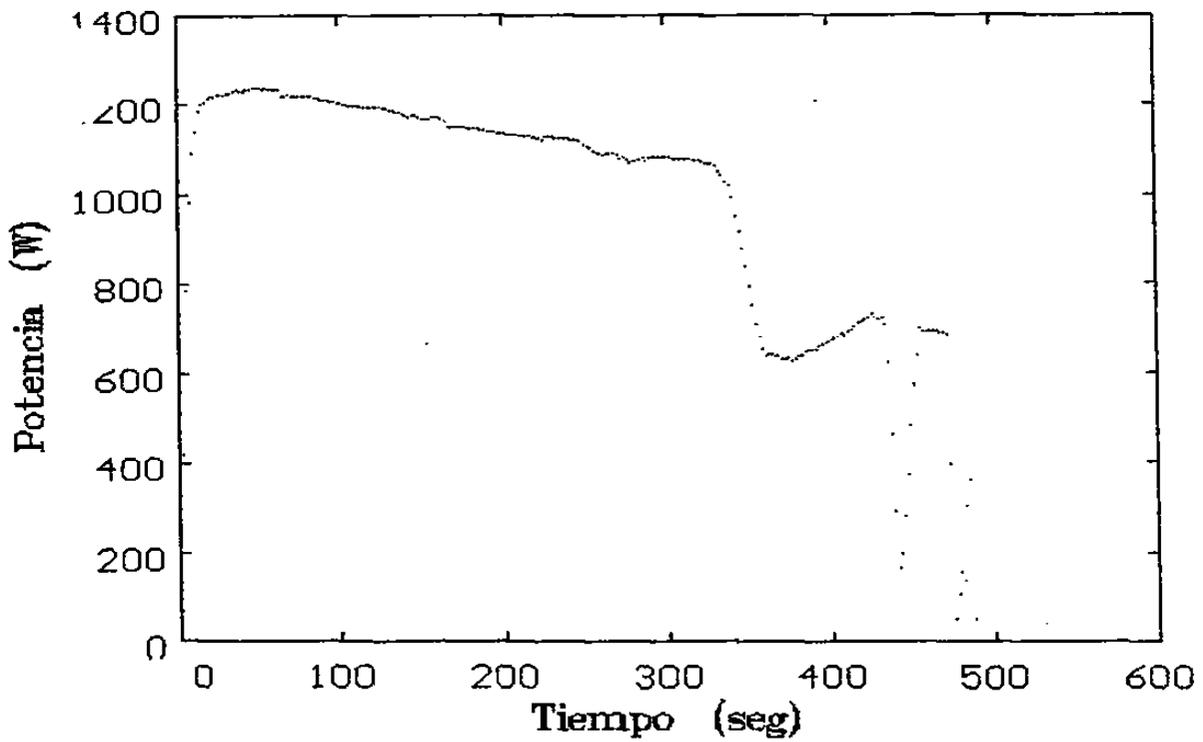


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A8

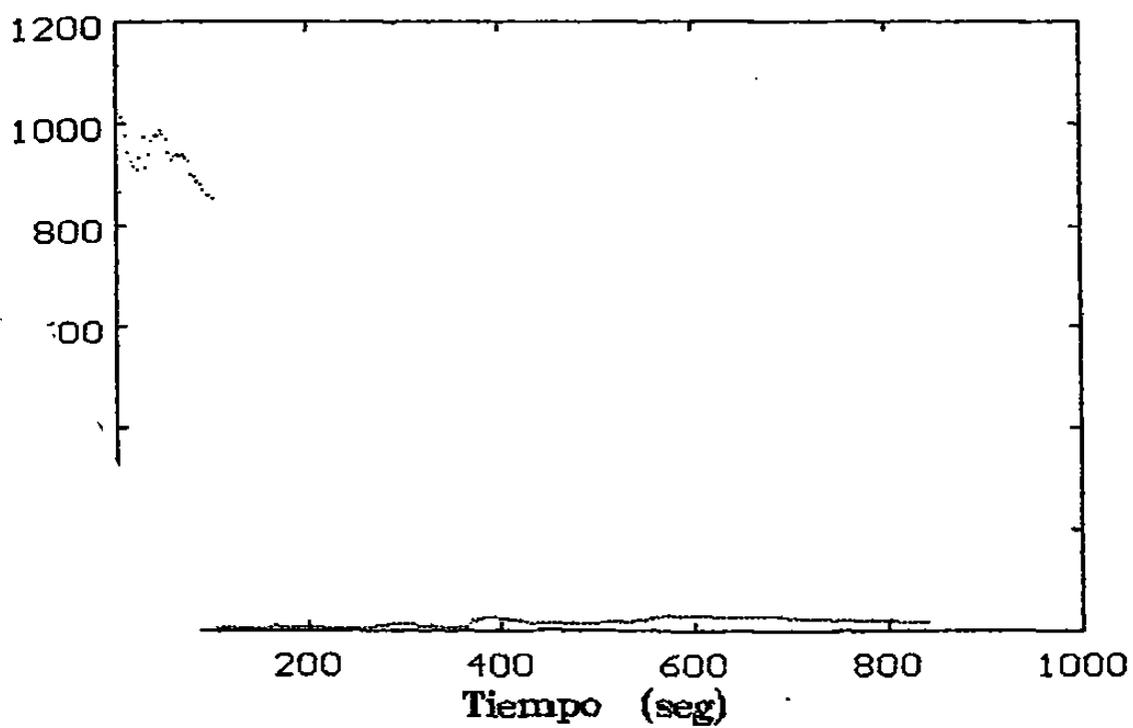


Gráfico de potencia reflejada de la prueba Z7