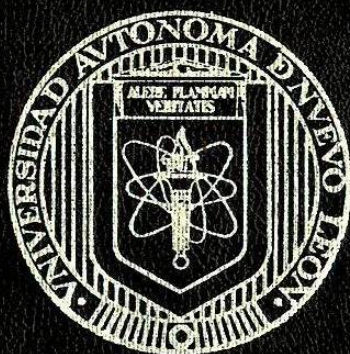


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**



**INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA ESTRUCTURA DEL  
ESPINEL EN EL SISTEMA  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$   
SINTERIZADO EN HORNO CONVENCIONAL  
Y MEDIANTE MICROONDAS**

**T E S I S**

**EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, JUNIO DEL 2001**



720 FI 2  
730 FI M 2  
740 FI ME 2  
750 FI E 2  
760 FI E 3

INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA ESTRUCTURA DEL ESPINEL EN O  
EL SISTEMA MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO SINTERIZADO EN HORNO Y  
CONVENCIÓNAL Y MEDIANTE MICROONDAS R

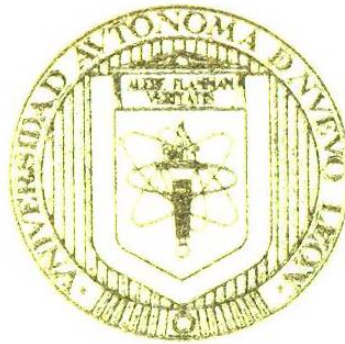


1020145457

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA ESTRUCTURA DEL  
ESPINEL EN EL SISTEMA  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$   
SINTERIZADO EN HORNO CONVENCIONAL  
Y MEDIANTE MICROONDAS

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA

OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA

CIUDAD UNIVERSITARIA JUNIO DEL 2001

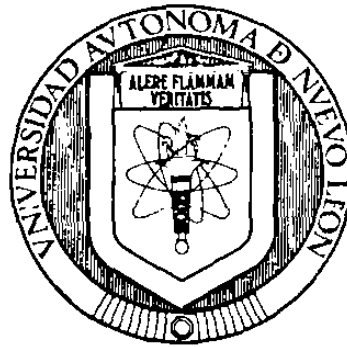
05 17.

TD  
? E X C  
• M 2  
Γ M E  
2001  
V 27



FONDO  
TESIS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA ESTRUCTURA  
DEL ESPINEL EN EL SISTEMA  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$   
SINTERIZADO EN HORNO CONVENCIONAL Y  
MEDIANTE MICROONDAS**

**T E S I S**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A:**

**OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA**

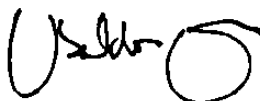
**CD. UNIVERSITARIA**

**JUNIO DE 2001**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y**  
**ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Influencia del hierro en la estructura del espinel en el sistema  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  sinterizado en horno convencional y mediante microondas" realizada por la M.C. Oxana Vasilievna Kharissova sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería de Materiales.


**El comité de tesis**



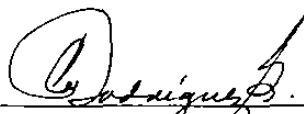
**Dr. Ubaldo Ortiz Méndez**  
Asesor de Tesis



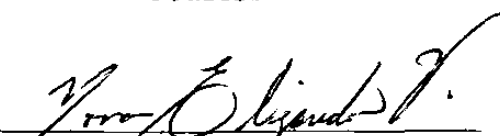
**Dr. Juan A. Aguilar Garib**  
Coasesor



**Dr. Moisés Hinojosa Rivera**  
Coasesor



**Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín**  
Revisor



**Dra. Nora Elizondo Villarreal**  
Revisor



**Vo.Bo.**  
**M.C. Roberto Villarreal Garza**  
División de Estudios de Posgrado

**Este trabajo de investigación fue realizado con una beca otorgada el Gobierno México a través del Instituto Mexicano de Cooperación Internacional (IMEXCI) de la Secretaría de Relaciones Exteriores.**



# AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y al Instituto Mexicano de Cooperación Internacional de la **Secretaría de Relaciones Exteriores** por el apoyo brindado para la realización de mis estudios.

A la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica** y al **Doctorado en Ingeniería de Materiales**, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios.

Al **Dr. Ubaldo Ortiz Méndez** por aceptar guiarme en los trabajos de mi tesis, por sus valiosos consejos, apoyo y confianza.

Al **Dr. Juan Antonio Aguilar Garib** por sus enseñanzas, observaciones y consejos, amistad y paciencia durante mi estancia en el DIMAT.

Al **Dr. Moisés Hinojosa Rivera** por sus enseñanzas y siempre cordial ayuda profesional.

A la **Dra. Cecilia Rodríguez Barbarín** y a la **Dra. Nora Elizondo Villarreal** por sus observaciones y consejos en la culminación de este trabajo.

Al **Ing. Omar Garza** por todas las facilidades prestadas para la finalización de mi tesis.

A todos los maestros del DIMAT porque de una u otra forma me enseñaron a ver las cosas en forma diferente y por su amistad y apoyo para conmigo.

A todos mis compañeros del DIMAT que me han ofrecido su amistad y apoyo durante mis estudios.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	3
<b>Capítulo 2. Refractarios en el proceso de producción de acero</b>	7
<b>Capítulo 3. Microondas en el calentamiento de espinela</b>	14
<b>Capítulo 4. Cristaloquímica de las combinaciones con la Estructura de la Espinela.</b>	18
4.1 La estructura de la espinela	18
4.2 Orden	24
4.3 Distribución cationica	26
4.3.1 La influencia de los tipos de energía electrostática en la distribución catiónica	29
4.3.2 Preferencia de algunos cationes a una posición de aniones en la estructura de la espinela	33
4.3.4 Polarización de aniones en la estructura de la espinela	36
4.4 Espineles de distribución 2-3	37
<b>Capítulo 5. Crecimiento y Formas de Cristales</b>	39
5.1 Superficies reales y físicamente posibles	39
5.2 Formas de crecimiento de cristales	40
5.2.1 Influencia de las impurezas en la forma de crecimiento de los cristales y la formación de los planos	40
5.2.2 La influencia de las impurezas en los cristales	41
5.3 El crecimiento de los cristales	42

5.3.1	Las reacciones en estado sólido	43
5.3.2	El mecanismo de reacción de Wagner	45
5.4	Reactividad de sólidos: nucleación y difusión	46
5.5	Estructura y reactividad superficial	47
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Técnicas de Análisis</b>	<b>50</b>
6.1	Difracción de Rayos-X	50
6.1.1	Identificación de fases	51
6.1.2	Análisis cualitativo de las fases	51
6.1.3	Análisis las muestras mediante DRX	51
6.2	Microscopía Electrónica de Barrido	52
6.2.1	Análisis de las muestras con MEB	54
6.3	Sondas de análisis de superficies	54
6.3.1	Principio de la microscopía de Fuerza Atómica	56
6.3.2	Microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto	59
6.3.3	Vigas flexibles y puntas	60
6.3.4	Análisis de las muestras con MFA	62
6.4	Medición de la temperatura	63
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>64</b>
7.1	Caracterización de materias primas	64
7.1.1	El óxido de magnesio	64
7.1.2	La alúmina	64
7.1.3	El óxido de hierro	65
7.1.4	El carbón	66
7.2	Preparación de las muestras	66
7.3	Sinterización de las muestras	68
7.3.1	Sinterización de la espinela en el sistema <b>MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> utilizando el horno convencional	69
7.3.2	Sinterización de la espinela en el sistema <b>MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> utilizando el horno de microondas	70



<b>Capítulo 8. Análisis y Discusión de Resultados</b>	73
8.1 Análisis de la espinela sinterizado en el sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dentro de un horno convencional	73
8.1.1 Difractometría de Rayos-X	75
8.1.2 Morfología de las muestras observadas mediante MEB y MFA	87
8.1.3 Grado de sinterización	89
8.1.4 Mecanismo de crecimiento	91
8.2 Análisis de la espinela sinterizado en el sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dentro de un horno de microondas	105
8.2.1 Difractometría de rayos-X	108
8.2.2 Morfología observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica	114
<b>Capítulo 9. Conclusiones</b>	123
<b>Recomendaciones</b>	125
<b>Referencias Bibliográficas</b>	126
<b>Índice de Figuras</b>	131
<b>Índice de Tablas</b>	136
<b>Resumen Autobiográfico</b>	138

# RESUMEN

La obtención y estudio de materiales refractarios es muy útil, porque estos materiales se utilizan en estructuras capaces de soportar altas temperaturas. La eficiencia en los procesos actualmente exige condiciones de operación cada vez más severas en la industria del acero. En este trabajo se realizaron los estudios de un material refractario al que llamamos espinel  $MgAl_2O_4$  (aunque un nombre muy común es “espinela”, por la designación del mineral, y a lo largo de este trabajo se utilizará ese término) con la presencia de hematita durante el procesamiento. Además se estudió la influencia de la energía aportada de manera convencional o mediante microondas sobre esta misma interacción hierro-espinela.

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

A pesar de logros de los científicos y de ingeniería en el área de crecimiento de cristales, se siguen buscando nuevos métodos de producción de los materiales con el objetivo de reducir el tiempo y costo de obtención.

En todos los casos la producción de espinela en el horno convencional y mediante microondas se mejora con la presencia de hierro, hasta una concentración y un tiempo de procesamiento que depende del modo de calentamiento. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de hematita permite un mayor sinterizado de la espinela para ambos tipos de calentamiento y en el calentamiento de las muestras mediante microondas permite alcanzar una temperatura más alta en un tiempo menor

Se observó que la producción de espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en un horno convencional está influenciada por la presencia de hematita y se manifiesta por una variación del parámetro de la celda que va de 8.0831Å a 8.030Å.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, los problemas del crecimiento de cristales han llegado a ser muy importantes debido a la gran necesidad de cristales que tienen propiedades específicas: termomecánicas, piezoeléctricas, ópticas, semiconducción. Varias aplicaciones de tales materiales han estimulado el desarrollo de trabajos teóricos y experimentales sobre el crecimiento de cristales.

Actualmente, la mayor parte de los cristales que se aplican en la ciencia y la tecnología, se producen en laboratorios y plantas químicas. Los cristales de sustancias naturales se utilizan en menor cantidad. El estudio estadístico de los cristales naturales a veces ayuda a comprender la cinética de los procesos en la naturaleza, lo que permite después su imitación o modelación. El proceso controlado de crecimiento de cristales, permite brindarle las propiedades deseadas por las vías de calcinación e introducción de impurezas.

Para obtener cristales es importante conocer:

- las condiciones de su formación y crecimiento,
- los posibles defectos de crecimiento y causas de aparición de éstos.

La comprensión del proceso de cristalización, permite influir en éste, manejando las propiedades físicas de los cristales y simultáneamente optimizar su preparación. El estudio profundo de las propiedades superficiales es especialmente importante en



tales investigaciones. Para cumplir esa tarea, se utilizan varias técnicas de microscopía (electrónica, de fuerza atómica y de tunelamiento) que permiten evaluar detalladamente condiciones de los procesos de crecimiento de cristales.

Frecuentemente, a escala de laboratorio se obtienen sustancias cristalinas cuyos equivalentes no existen en la naturaleza. En particular, la obtención de cristales de materiales cerámicos refractarios es muy importante, por sus amplias aplicaciones en estructuras capaces de soportar altas temperaturas.

Entre los materiales cerámicos que se utilizan ampliamente se encuentra la espinela, la cual es un cerámico que ha ganado gran interés en los últimos años en la industria de refractarios debido a sus propiedades físicas y estructurales.

Una espinela muy común tiene la composición química  $MgAl_2O_4$  y posee propiedades útiles para la industria por su:

- alto punto de fusión,
- alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas,
- resistencia al ataque químico

Precisamente este material, la espinela, es el objeto de la presente investigación.

A pesar de los muchos logros de los científicos e ingenieros en el área de crecimiento de cristales, se siguen buscando nuevas rutas para su optimización con el objetivo de reducir el tiempo y costo de obtención. En la actualidad trata de utilizar los métodos que hacen uso de la energía de microondas para ahorrar tiempo y energía.

En la naturaleza las espinelas son materiales comunes que se encuentran en varias rocas y se han estudiado en una serie de artículos [1-15].

Durante los últimos años se ha trabajado en métodos para disminuir la temperatura de sinterización de la espinela [16,17]. También se ha estudiado la

estructura y morfología de los cristales de la espinela así como la influencia de las impurezas [18,19].

Muchos compuestos, por ejemplo las ferritas  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , donde Me es un ión metálico bivalente con el radio iónico entre 0.6-0.9Å y iones de hierro trivalentes, tienen estructuras y propiedades semejantes a la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que permiten su uso para aplicaciones a temperaturas altas.

Tanto la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) son considerados como materiales estructurales debido a su:

- alta dureza,
- baja conductividad eléctrica,
- alta conductividad iónica a altas temperaturas,
- baja ductilidad.

En particular la espinela, el  $\text{MgO}$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizan para fabricar materiales refractarios para la industria del acero entre otras. Por su ubicación en los procesos, los materiales espinela-alúmina-magnesia interaccionan con el hierro y sus óxidos. Por eso es importante conocer como el hierro influye en la estructura de la espinela.

Termodinámicamente, la  $\text{MgO}$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden reaccionar para formar la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a temperaturas mayores de 1200 °C (Fig.1) [20].

En otros trabajos [21,22] se ha demostrado que es posible la producción de la espinela mediante microondas utilizando grafito como auxiliar térmico.

Para el inicio este trabajo se encontró poca información acerca de la estructura de espinela y la distribución del catión trivalente, tal como hierro.

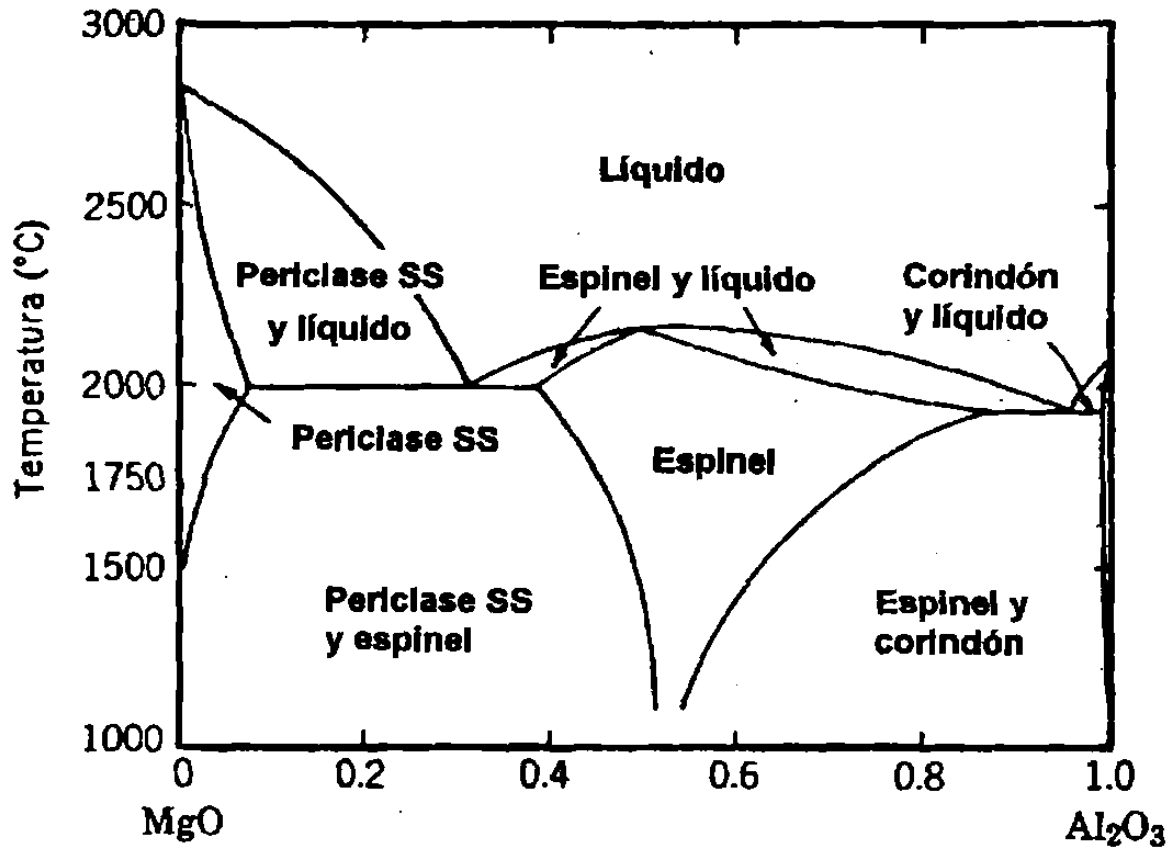


Fig.1. El diagrama binario del sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por lo anterior el objetivo de este trabajo es conocer la influencia del hierro en la estructura de la espinela (alúmina - magnesia), cuando el hierro interactúa a partir de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Capítulo 2

# REFRACTARIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACERO

Los materiales refractarios son esencialmente productos que son resistentes mecánicamente y químicamente a temperaturas elevadas. Estos materiales en operación no deben de fundirse. Se dicen que son refractarios cuando su resistencia pirométrica es superior a 1500°C.

Los ladrillos de magnesia están fabricados esencialmente a partir de MgO (periclasa) cuyo punto de fusión es extremadamente elevado, ver la Tabla I.

**Tabla I.**

### **Las propiedades físicas de la periclasa (MgO)**

<b>Propiedades</b>	<b>Valores</b>
$T_f$ (°C)	2800
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	3.58
Conductividad térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) (1000°C)	5
Expansión térmica (x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) (0-1000°C)	13.5



El alto punto de fusión y la compatibilidad química con fases básicas ha hecho que la MgO sea un material ampliamente utilizado.

Existen diferentes tipos de ladrillos básicos.

- refractarios a base magnesia (MgO periclasa)
- refractarios con contenido de dolomita, producidos a partir de mineral  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$
- refractarios a base magnesia - cromo.

**Tabla II.**

**Materiales que se utilizan en la producción de ladrillos refractarios.**

Nombre	Formula	Temperatura de fusión $T_f$ (°C)	Propiedades Indeseables
Carbón	C	4000	Se oxida
Sílica	$\text{SiO}_2$	1723	Tiene transformación polimórfica
Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050	-
Magnesia	MgO	2800	Se hidrata
Calcita	CaO	2572	Se hidrata
Espinela	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	2135	-
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1810	-
Enstatita	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1557	-
Silicato bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2130	Tiene transformación polimórfica
Cromita	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2275	Se evapora
Zirconia	$\text{ZrO}_2$	2690	Tiene transformación polimórfica

Todos ellos resisten bien el contacto de sustancias igualmente básicas incluso a temperaturas muy elevadas.

Los ladrillos a base periclasa tienen cantidades variables de impurezas, de origen desde las materias primas o añadidas artificialmente tales como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ , ver la Tabla II.

Los ladrillos de cromita ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  o la espinela cromífera) resisten a los agentes tanto ácidos como básicos. Ellos se producen a partir de minerales de cromo que contienen otros compuestos  $\text{R}_2\text{O}_3$ , tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los productos refractarios con magnesia-cromita surgen para tratar de eliminar la cromita debido a problemas de contaminación de suelos o por problemas de salud en las personas.

La dolomita contiene cal y magnesia, tiene propiedades químicas parecidas a las de la magnesia, pero presenta dificultades durante la operación. La dolomita calcinada se rehidrata rápidamente al ambiente por la presencia de humedad.

Como se puede ver en la Fig.2 y en las Tablas III y IV la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  es un cerámico que ha ganado gran interés en los últimos años en la industria de refractarios debido a sus propiedades físicas y estructurales.

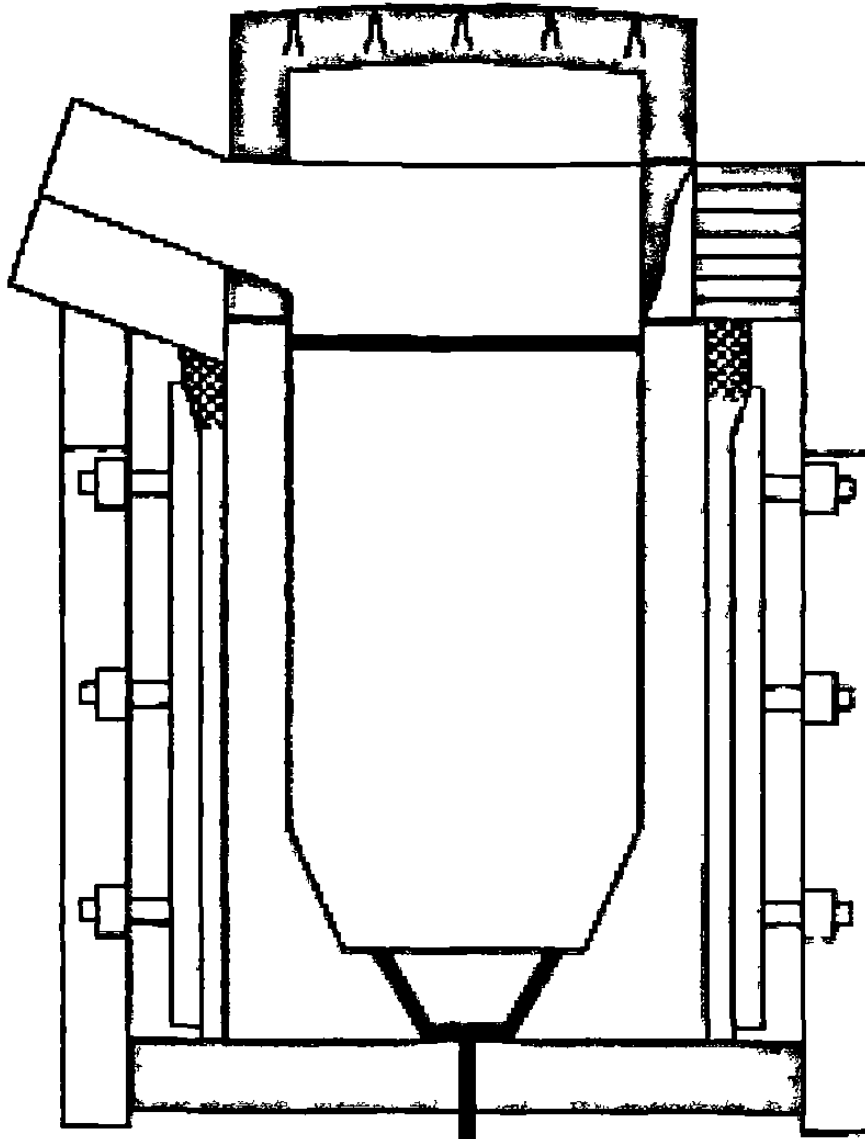


Fig. 2. Esquema del horno de inducción.

- la cara recubierta en la zona caliente y seca; □ materiales para recubrir;
- materiales para reparación; ■ recubrimiento de resistencias y materiales para fácil deslizamiento; ■ materiales para vaciar techos y pisos.

**Tabla III.**

**Materiales del horno de inducción y su ubicación.**

<b>La zona</b>	<b>Descripción</b>
La cara recubierta en la zona caliente y seca	Una variedad de recubrimientos que incluyen la <b>espinela</b> o formación de mulita, desarrollado específicamente para fundir una variedad de metales, que permite llevar a cabo un programa de fusión de diferentes mezclas.
Materiales para recubrir	Los materiales químicamente enlazados de alta resistencia, compatibles con recubrimientos secos.
Materiales para reparación	Productos químicamente enlazados con granos finos para reparar recubrimientos o como aislantes.
Recubrimiento de resistencias	Cementos finos hidráulicos de alto grado.
Material para fácil deslizamiento	En forma del lámina o rollo.
Material para vaciar techos y pisos	Se pueden vaciar y obtener enlaces hidráulicos para objetivos múltiples.

Recientemente, se han desarrollado las técnicas de producción de ladrillos en base  $MgAl_2O_4$  que tienen buenas propiedades a temperaturas altas en comparación con  $MgCr_2O_4$ . Los ladrillos  $MgAl_2O_4$  tienen la expansión térmica más pequeña ( $7.6 \times 10^{-6}K^{-1}$  de 0 -1000°C) en comparación con  $MgO$  ( $13.5 \times 10^{-6}K^{-1}$ ).

**Tabla IV.**

**Refractarios con espinela para el acero y aleaciones de alta temperatura.**

<b>La zona de uso</b>	<b>Descripción del producto</b>	<b>Temperatura máxima de servicio, °C</b>
La cara recubierta en la zona caliente y seca	Una variedad de recubrimientos secos <b>formando espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b> , basados en materias primas de alta pureza, que están diseñados para uso en hornos de inducción.	1700-1750
	Una variedad de recubrimientos secos <b>formando espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b> , utilizando los agregados de granos ultra-duros, que reaccionan neutralmente y están diseñados para uso en hornos de inducción.	1680-1720
	Una variedad de Recubrimientos secos <b>formando espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b> , basado en materias primas de alta pureza para uso en hornos de inducción, prácticamente para colada continua.	1750-1800

Con lo que se ha mostrado, no queda duda que la espinela es un material indispensable en la industria de los refractarios, y en el caso de procesos de aceración

es frecuente que se encuentre en contacto con el hierro a altas temperaturas. Esta es una de las razones por lo cual tiene importancia de el estudio del este sistema.

## Capítulo. 3

# MICROONDAS EN EL CALENTAMIENTO DE ESPINELA

El calentamiento con microondas es aquel en donde la energía se transferida por medio de radiación electromagnética de frecuencias que comúnmente pueden estar entre 1 y 300 GHz. Un material no conductor de la electricidad puede ser calentado mediante un campo eléctrico, que polarice las cargas en el material sin un revertimiento rápido del campo eléctrico. Para ciertas frecuencias, la componente de la corriente resultante en fase con el campo eléctrico produce una disipación de la energía dentro del material aislador. Acoplado a este efecto de polarización, un dieléctrico puede ser calentado a través de la redistribución de las cargas bajo la influencia de campos eléctricos externos. La potencia disipada dentro del material depende del campo eléctrico establecido dentro del material. Esta energía se atenúa a medida que el campo electromagnético penetra el dieléctrico. El secado de materiales mediante altas frecuencias depende de la presión total interna, principalmente cuando la fase líquida alcanza su punto de ebullición. La eficiencia de las paredes internas de las cavidades depende de la profundidad superficial (qué tanto penetran las microondas) en los metales a partir de los cuales son construidas.

La forma de aplicación más común de las microondas es a través de cavidades multimodo, las cuales aceptan un amplio rango de frecuencias, aunque existen problemas de uniformidad en el calentamiento, especialmente cuando las muestras son

grandes. La aplicación del tipo multimodo se da en una caja metálica cerrada con dimensiones de varias longitudes de onda y que soporta un número grande de modos en un rango de frecuencias dado.

Un calentador o cavidad resonante, consiste en un compartimiento metálico que contiene una señal de microonda con polarización del campo electromagnético, que sufre múltiples reflexiones en direcciones preferenciales. La superposición de las ondas incidentes y las reflejadas da lugar a un patrón de ondas estacionarias.

El conocimiento preciso de la configuración del campo electromagnético, permite colocar el material a ser tratado en una posición de campo eléctrico máximo para una transferencia óptima de la energía electromagnética.

En general, para igual potencia aplicada, un calentador de un solo modo genera un campo eléctrico mayor que una cavidad de ondas viajeras o de multimodo [23].

Se ha prestado mucha atención al tratamiento de varios óxidos y sus mezclas en el campo de las microondas, debido a su importancia en la síntesis de materiales cerámicos, semi- y superconductores, así como otros materiales importantes para la industria. De esta manera, se han sintetizado los siguientes compuestos y fases, entre muchos otros:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [24] y  $\text{YBaCuO}$  [25],  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  [26] y los polvos de varios óxidos [27,28].

Se han estudiado las propiedades y estructuras de productos formados y su aplicación como superconductores [29,30] o cerámicos [31], en la producción de vidrio [32] así como la influencia de las microondas en la modificación de superficies de los productos obtenidos [33].

Actualmente se buscan métodos para la producción de refractarios (como pueden ser los base espinela) por este método. Estos materiales tienen alto costo al ser producidos



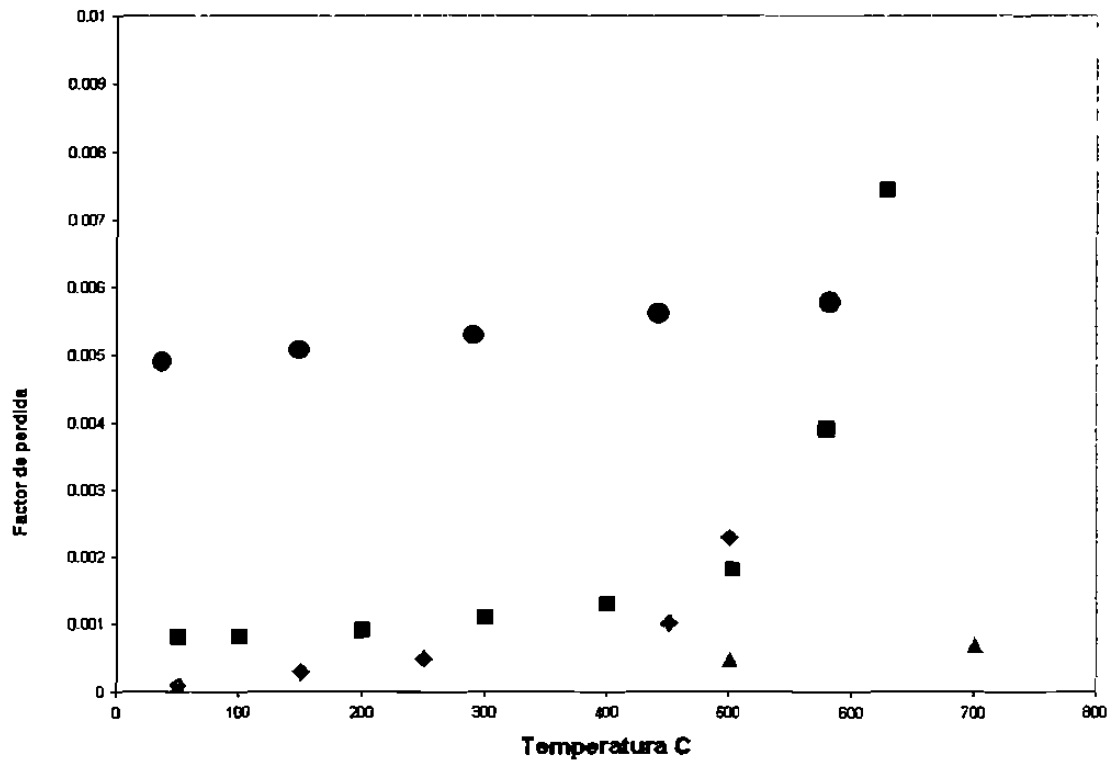
por las vías tradicionales. En la actualidad se utilizan métodos que hacen uso de la energía de microondas.

El método de la irradiación de microondas se aplica mucho en varias áreas de la química y en la tecnología para la producción y destrucción de diversos materiales y compuestos químicos, así como en el estudio de procesos físico-químicos. Las ventajas de su uso son las siguientes:

- 1) se logra de manera sencilla el calentamiento rápido,
- 2) se produce acumulación de energía dentro del material sin las limitaciones debidas a efectos superficiales,
- 3) se logra ahorro de energía debido a que no se requiere calentar el ambiente,
- 4) no hay un contacto directo entre la fuente de energía y el material,
- 5) fácil calentamiento y posibilidad de ser automatizado.

Las materiales tienen diferente capacidad para ser calentados por la irradiación de microondas, lo cual depende de la naturaleza del material y de su temperatura [23]. Generalmente, las reacciones químicas se aceleran en el campo de las microondas; en este aspecto el efecto es semejante a la acción ultrasónica [34], aunque la naturaleza de estas dos técnicas es completamente distinta.

Los cerámicos base alúmina son materiales que absorben las microondas de manera limitada (Fig.3) [35,36] por lo que podría considerarse que no son buenos candidatos para esta tecnología. Aunque las temperaturas de procesado frecuentemente son superiores a 1200°C, algunas de estos materiales mejoran significativamente su capacidad de absorción a temperaturas por encima de los 500°C, de manera que se abre así la posibilidad de procesarlos por este medio.



**Fig. 3. El factor de pérdida de materiales contra la temperatura (promediados a 2.45 GHz):**

- ◆ espinela  $MgAl_2O_3$ , ■ alúmina  $Al_2O_3$ , ▲ periclase  $MgO$ ,
- hematita  $Fe_2O_3$  (esquemático estimado de las pendientes de calentamiento comparadas con la de la alúmina).

El grafito se puede utilizar como un auxiliar térmico para el precalentamiento para llevar a los materiales a temperaturas a las que son buenos absorbedores [37]. La hematita también es un buen absorbedor y puede desempeñar este papel.

## Capítulo 4

# CRISTALOQUÍMICA DE LAS COMBINACIONES CON LA ESTRUCTURA DE ESPINELA

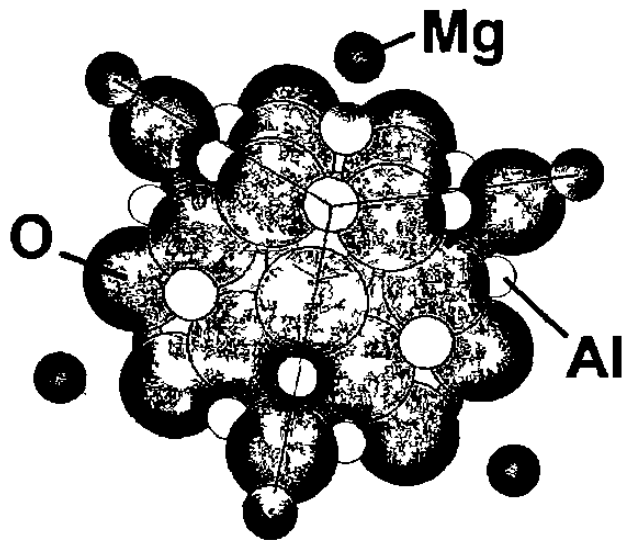
Uno de los objetivos de este trabajo es conocer la influencia del hierro en la estructura de espinela, por eso es importante ver su estructura para comprender mejor la posibilidad de inserción del hierro en su estructura.

### 4.1. La estructura de la espinela.

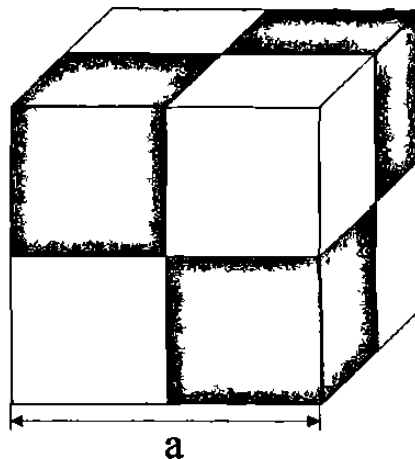
La estructura de la espinela fue estudiada por *Bragg* [38] y es bastante compleja. Su celda elemental contiene ocho fragmentos de  $AB_2O_4$  que forman una estructura cúbica centrada en las caras (Fig.4).

En esta estructura hay dos tipos de sitios: tetraédricos y octaédricos (64 y 32 respectivamente). De todos los sitios, solamente los 8 sitios tetraédricos (A) y los 16 sitios octaédricos (B) están ocupados por los iones del metal.

Para comprender mejor la estructura de referencia, la celda se corta en octavos con lados iguales a la mitad de parámetro de red (Fig.5).



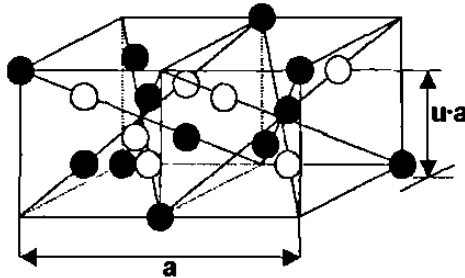
**Fig. 4 La estructura cúbica centrada en las caras de la espinela.**



**Fig. 5. Esquema de la estructura de la espinela, en la que se muestra los octavos (verdes) son similares entre sí, mientras que los otros son diferentes a los primeros pero también son similares entre sí.**

Los aniones de oxígeno se encuentran igualmente en todos los octavos. Cada octavo tiene 4 aniones, los cuales forman un tetraedro, como se ve en la Fig. 6. La arista del cubo centrado en las caras formada por los iones de oxígeno equivale a  $1/2a$ .

Los octavos en la celda elemental tienen solamente una arista común con relación a sus posiciones (Fig.6). En la Fig.4 se muestra la posición de los iones en los octavos cercanos. Se ve que los sitios tetraédricos en uno de los octavos están en el centro y en 4 de los 8 vértices.



**Fig.6. Los dos octavos de la estructura de la espinela.**  
 ○ ión del oxígeno  
 ● cation en el sitio octaédrico  
 ● cation en el sitio tetraédrico.

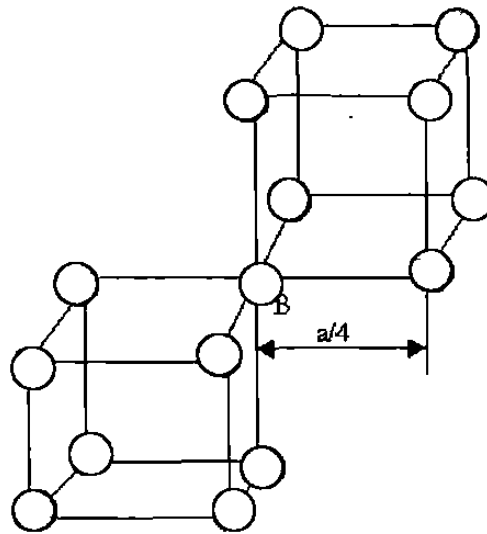
En el octavo cercano, el centro no está ocupado por el ión del metal, pero la mitad de los lugares de esquina están ocupados. Las aristas tetraédricas que están ocupadas (A) forman dos celdas con la distancia interplanar  $a$ . Estas celdas se mueven relativamente a una distancia  $1/4a\sqrt{3}$  en la dirección interplanar de la diagonal del cubo. Los sitios octaédricos que están ocupados (B) se encuentran solamente en los octavos opuestos.

Los 4 iones del metal están en las 4 diagonales, en posiciones opuestas (en relación con el centro del cubo) de las posiciones de los iones del oxígeno, es decir a  $1/4$  de la longitud de la diagonal desde la parte superior del cubo. Por eso el oxígeno y los iones del metal en este octavo forman un cubo con la distancia interreticular de  $1/4a$ . Todos los iones octaédricos del metal están en los vértices de las 4 celdas cúbicas mutuamente penetradas

con la distancia interplanar  $a$ . Los cationes octaédricos están separados entre sí por una distancia de  $1/4a\sqrt{2}$  en la dirección de la diagonal del cubo.

La red alrededor del ión que está en el punto máximo del tetraedro tiene la simetría cúbica. No se puede decir lo mismo sobre el ión en el vértice octaédrico. La red alrededor de los iones octaédricos en la celda ideal tiene la simetría cúbica con relación a los iones del oxígeno y no tienen tal simetría con relación a los iones del metal más cercanos.

La Fig.7 ilustra la red alrededor de un ión en el sitio octaédrico **B**.

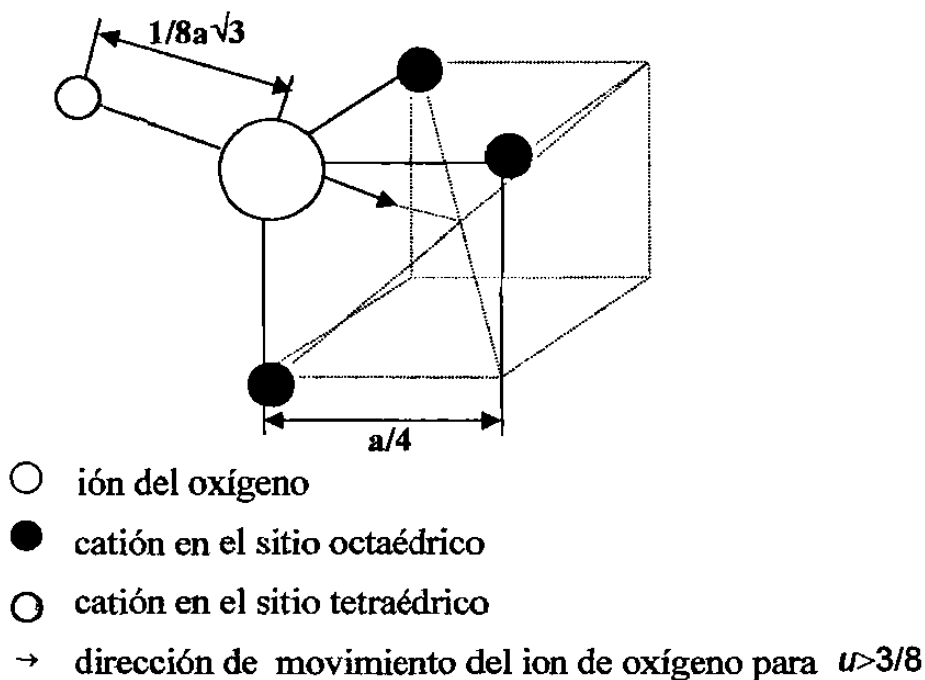


**Fig. 7. Las cercanías del catión, que está en los sitios octaédricos (B).**

Los dos cubos mostrados en la Fig.7 no se encuentran en el mismo octavo; los 4 iones en los sitios **B** están en diferentes octavos, los otros 3 en los sitios **B** pertenecen a tres octavos diferentes.

La simetría disminuye alrededor del vértice del octaedro por los vecinos cercanos ya que solamente una de las direcciones (111) está en el eje de simetría. Sin embargo, en la celda completa todas las direcciones (111) son ejes de simetría, por lo cual en suma la

simetría permanece cúbica. En la Fig.8 se muestra la estructura alrededor del ión oxígeno por los iones metálicos más cercanos. Tal unidad estructural puede ser examinada como una componente principal de la celda de la espinela. Cada ión en A se comparte entre 4 celdas unitarias, cada ión en B se comparte con 6 celdas unitarias.



**Fig. 8. La cercanía del ión de oxígeno en la estructura de la espinela.**

En varias espinelas los sitios tetraédricos tienen menor volumen. En realidad, la estructura cúbica centrada en las caras se distorsiona por la deformación provocada en comparación con los sitios octaédricos. Como resultado, el volumen de los sitios tetraédricos aumenta a expensas del movimiento de los 4 iones de oxígeno fuera de las diagonales del cubo. Así los 4 iones de oxígeno ocuparán los vértices del tetraedro más amplio. La red alrededor de cada ión, que está en el vértice A conserva la simetría cúbica. Sin embargo, los 4 iones del oxígeno los octavos octaédricos en la Fig.6 al moverse,

reducen el tetraedro en la misma cantidad a la que se había aumentado. Es igual para los iones de oxígeno que se muestran en la Fig.8.

Como resultado de las posiciones de los iones de oxígeno, los cuales rodean cada ión en **B**, aparece la simetría cúbica. La simetría del ión **B** se determina por la simetría de la posición de los iones en los sitios **B** de los vecinos más cercanos. En la Fig.6 y 8 la dirección del movimiento del oxígeno está mostrada por  $\mu$ . Este parámetro caracteriza la distancia " $a\mu$ " entre los iones del oxígeno y las aristas del cubo, como se muestra en la Fig.8. Para la celda cúbica ideal centrada en las caras el parámetro del oxígeno  $\mu_{id} = 3/8$ .

Por lo anterior  $\mu > \mu_{id}$ . Como se puede ver, el movimiento de los iones de oxígeno puede aumentar el volumen de los sitios tetraédricos y disminuir el volumen de los octaédricos. Como resultado de esto, los tamaños de estos sitios tienen que ser iguales. Para los pequeños movimientos, los radios de las esferas de los sitios de ambos tipos se expresan por las siguientes formulas:

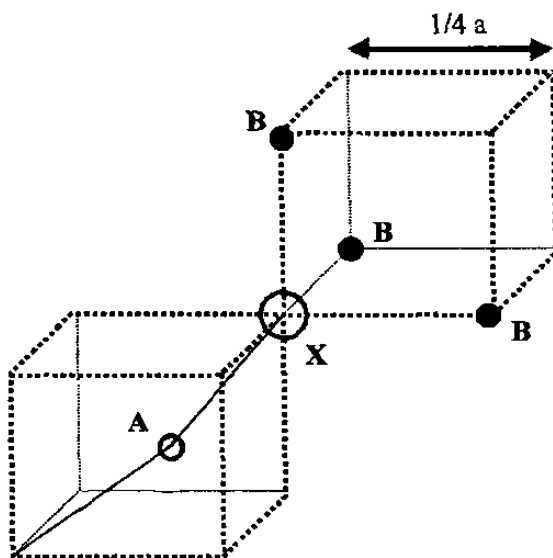
$$r_A = (\mu - 1/4)a \sqrt{3} - R_O \quad (1)$$

$$r_B = (5/8 - \mu)a - R_O \quad (2)$$

dónde  $R_O$  es el radio del ión oxígeno.

En la Fig.9 se muestran los vecinos más cercanos del anión en la estructura de la espinela. El ángulo **AOB** vale aproximadamente a  $125^\circ$ , y el ángulo **BOB** aproximadamente a  $90^\circ$ . La distancia **BB** es considerablemente más corta que la de **AA**. Esta se relaciona con el hecho de que los aniones, rodeando el catión **B**, están en contacto con cada uno, mientras los aniones, rodeando el catión **A**, no tienen ningún contacto.





**Fig. 9. La cercanía del anión en la estructura del espinel.**

Algunos compuestos tienen la estructura que puede ser descrita como una estructura de espinela tetragonalmente u ortorómbicamente distorsionada.

## 4.2. Orden.

En la estructura de la espinela existen dos tipos de sitios catiónicos: tetraédrico (sitio A) y octaédrico (sitio B). Si estos sitios están ocupados por más de un tipo de catión, es posible la formación de una ordenación. El orden de los átomos lleva a la presentación de nuevas propiedades físicas y químicas. Actualmente, las siguientes superestructuras se conocen para el espinel:

- a. **El orden 1:1** en el sitio B, por ejemplo  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la Magnetita,  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ , en donde la magnetita existe a temperaturas menores de 120 K [40]. Si se tiene ordenación la simetría cúbica se transforma en ortorrómbica. En realidad, ésta es una ordenación electrónica y no es iónica.
- b. **El orden 1:3** en el sitio B, por ejemplo en los óxidos  $\text{Li}^+ - 5\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$  [41] y  $2\text{Zn}^{2+} - 3\text{Ti}^{4+}$   $\{\text{Zn}[\square_{0.5}\text{Ti}_{1.5}]\text{O}_4\}$  [42], donde  $\square$  es una vacancia. Son estructuras ordenadas que en realidad son cúbicas. Para  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , la transición al estado desordenado tiene lugar aproximadamente a 1200 K.
- c. **El orden 1:5** en el sitio B, por ejemplo en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}[\square_{1/3}\text{Fe}^{3+}_{5/3}]\text{O}_4$  [43]. Aquí tiene lugar la ordenación entre las vacancias y los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en el retículo B. Como una consecuencia de tal ordenación, se forma la estructura que se describe por la celda elemental trigonal, cuyo parámetro  $c$  es tres veces mayor que el parámetro de la celda cúbica inicial.
- d. **El orden 1:1** en el sitio A, por ejemplo en el óxido  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}[\text{Cr}^{3+}_2]\text{O}_4$  [44], donde se encuentran diferentes iones.
- e. **El orden 1:2** en el sitio A, por ejemplo en los compuestos  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\square_{1/3}$ ,  $\text{In}_{1/2}[\text{In}_{1/2}]\text{S}_4$  [45]. Aquí las vacancias se ubican en el retículo A. Esta estructura también tiene la simetría tetragonal.

*Gorter* [46] predijo la existencia en la espinela entre otras, de estructuras un poco diferentes a las de otras proporciones catiónicas en los sitios, pero éstas todavía no se han descubierto.

La contribución electrostática en la energía de ordenación para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  fue calculada y reportada [47]. De acuerdo con estos datos, la magnitud de energía de orden

para los compuestos arriba mencionados es de 168 y 474.2 kJ/mol, respectivamente. Si se tiene en cuenta la polarización, estas magnitudes de la energía son mayores en más de 25%. Ya que las temperaturas de transición encontradas son mucho menores que las calculadas, se concluyó [48] que en los cristales iónicos la diferencia en energía entre el orden lejano y cercano es pequeña y se explica por la naturaleza de estas interacciones (interacción de *Coulomb*). Eso se confirma por el hecho de que, a pesar de las altas energías de celda de los compuestos iónicos, sus puntos de fusión son relativamente bajos [48].

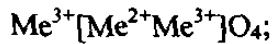
### **4.3. Distribución catiónica.**

Los compuestos con la estructura de la espinela se caracterizan por la distribución catiónica. La distribución de cationes se presenta entre dos tipos de posiciones: tetraédricas y octaédricas. Como se mostró antes, en la celda elemental de la estructura de la espinela hay 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos. ¿ Como se distribuyen los iones metálicos en estos sitios? Se supone que los ocho iones bivalentes ocupan los ocho sitios tetraédricos y 16 trivalentes 16 sitios octaédricos. En muchos casos esta hipótesis es justa, como por ejemplo, para la espinela del tipo 2-3  $MgAl_2O_4$ . Pero en realidad esto no es correcto para todo los casos. En algunas espinelas 8 iones bivalentes ocupan ocho de 16 sitios octaédricos y en los lugares restantes se distribuyen 16 iones trivalentes. En este caso los ocho iones bivalentes y ocho iones trivalentes se distribuyen desordenadamente en los 16 sitios octaédricos. Si una espinela tiene esta distribución de iones se llaman la espinela inversa[49]:

a) **normal**, cuando todos los iones bivalentes se encuentran en las posiciones A:

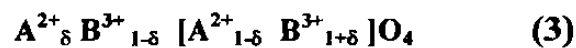


b) **inversa**, cuando todos los iones bivalentes se encuentran en las posiciones B:



c) **intermedia** entre la posición normal e inversa.

Las estructuras del espinel totalmente normales o totalmente inversas presentan los casos extremos. La distribución total de los cationes puede escribirse como:



Aquí los iones que están en los sitios tetraédricos son puestos antes del paréntesis, los iones que ocupan los sitios octaédricos están dentro del paréntesis.

Si hay un desorden completo  $\delta=1/3$ , para las espinelas normales  $\delta=1$ , para las espinelas inversas  $\delta=0$ . La cantidad  $\delta$  sirve como medida del inverso y se llama el factor de ocupación.

**Tabla V.**  
**Los radios de algunos iones metálicos.**

Ion (1+)	R, Å	Ion (2+)	R, Å	Ion (3+)	R, Å	Ion (4+)	R, Å
Li	0,78	Mg	0,78	Al	0,57	Ti	0,69
Na	0,98			Sc	0,83		
Ag	1,13			Cr	0,64		
		Mn	0,91	Mn	0,70	Mn	0,52
		Fe	0,83	Fe	0,67	Ge	0,44
		Co	0,82				
		Ni	0,78				
		Cu	0,70				
		Zn	0,82				
		Cd	1,03				

Eso se ilustra con los siguientes ejemplos de distribución en los óxidos del tipo  $Me^{2+}-2Me^{3+}$ : la distribución en  $ZnFe_2O_4$  es normal  $\{Zn[Fe_2]O_4\}$ , en  $NiFe_2O_4$  es inversa  $\{Fe[NiFe]O_4\}$ , en  $MnFe_2O_4$  y  $MgFe_2O_4$  – intermedia  $\{Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Mn_{0.2}Fe_{1.8}]O_4\}$  y  $Mg_{0.1}Fe_{0.9}[Mg_{0.9}Fe_{1.1}]O_4$ .

Los factores que pueden influir en la distribución de los iones en los sitios tetraédricos y octaédricos, son los siguientes:

- **Radio iónico.** El sitio tetraédrico tiene un tamaño menor, que el octaédrico. Los iones trivalentes son de menor tamaño, que los bivalentes ver las Tablas V y VI. Esto ayuda la formación de la estructura inversa.

**Tabla VI.**  
**Sitios tetraédricos u octaédricos en las diferentes espinelas.**

Cristal	Estructura	a, Å	u	Sitios tetraédricos		Sitios octaédricos	
				$r_{tet}, \text{Å}$	$r_{Me}, \text{Å}$	$r_{oct}, \text{Å}$	$r_{Me}, \text{Å}$
$MgAl_2O_4$	Normal	8.08	0.387	0.61	0.78	0.69	0.57
$CoAl_2O_4$	Normal	8.11	0.390	0.66	0.82	0.61	0.57
$Fe_3O_4$	Inverso	8.39	0.379	0.55	0.67	0.75	0.83 0.67
$MgFe_2O_4$	Inverso	8.36	0.377	0.58	0.67 0.78	0.72	0.78 0.67
$MnFe_2O_4$	Inverso	8.51	0.378	0.67	0.91 0.67	0.72	0.67 0.91
$NiFe_2O_4$	Inverso	8.35	0.376	0.59	0.67	0.738	0.78
$MgIn_2O_4$	Inverso	8.81	0.372	0.56	0.66	0.83	0.81
$MgTiO_4$	Inverso	8.44	0.375	0.72	0.68	0.66	0.66
$Zn_2TiO_4$	Inverso	8.47	0.374	0.61	0.82	0.77	0.82 0.93
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Inverso	8.33	0.372	0.60	0.67	0.72	0.67 0.78
$Mg_{0.77}Fe_{0.23}Al_2O_4$	Inverso	8.11	0.264	1.10	0.57 Al 0.78 Mg 0.83 Fe	1.63	0.57 Al 0.78 Mg 0.83 $Fe^{2+}$ 0.67 $Fe^{3+}$

- **Configuración electrónica.**

- **La energía electrostática**

En el caso de la distribución catiónica en el espinel Mg-Al-Fe<sup>+3</sup> no hay datos exactos. En algunos trabajos [50] el Fe<sup>+3</sup> está en los sitios octaédricos y el Fe<sup>+2</sup> en los sitios tetraédricos en [51] se reportó que los cationes de Fe<sup>3+</sup> están en los sitios tetraédricos que está en contra con las predicciones termodinámicas. Por esta razón es útil reconocer la distribución del Fe<sup>+3</sup> en la estructura del espinel.

### **4.3.1. La influencia de los tipos de energía electrostática en la distribución catiónica.**

La energía de *Coulomb* es la contribución principal en la energía de la celda:

$$V_c = - M(e^2/a) \quad (4)$$

dónde *M* es la constante de *Madelung*, *V<sub>c</sub>* es la energía de *Coulomb*, *a* es parámetro de la celda elemental de la espinela.

La constante de *Madelung* para la estructura de la espinela fue calculada [52] como función del parámetro de oxígeno y la distribución de cargas entre las posiciones A y B.

Se concluye que en las posiciones A es más ventajoso tener grandes iones con pequeña carga o pequeños iones con alta carga. El segundo tipo de energía (no de *Coulomb*) es la energía de repulsión de *Born*. Es difícil determinar cuantitativamente esta energía debido a la ausencia de datos, por eso los autores de [53-56] discuten solo el modelo geométrico. Para el modelo de las esferas duras compactas, *Gorter* [53] y *Hafner* [54], utilizando los datos de *Goldshmidt* sobre los radios iónicos y calculando un porcentaje definido de la suma de los radios del ión de oxígeno y el ión en la posición A

para obtener la distancia AX, calcularon el parámetro de la celda y el parámetro del oxígeno.

Sobre la base de estos cálculos, los autores concluyeron que, si se tienen comparativamente pequeños cationes en las posiciones B, es posible un contacto “anión-anión”. Esto se confirma por el hecho de que el parámetro de la celda, calculado para los óxidos  $Me^{2+}[Cr_2]O_4$  y especialmente  $Me^{2+}[Al_2]O_4$ , y los parámetros  $\mu$  son mayores que las magnitudes experimentales. Sin duda, tal resultado se explica por la deformación de aniones, causada por el contacto “anión-anión”.

Ya que en las espinelas normales en las posiciones B se encuentran pequeños iones trivalentes, es posible un contacto “anión-anión” que, al final, lleva a un empaquetamiento menos favorable y al crecimiento del parámetro de la celda. Por eso, al calcular la energía de *Coulomb* para varias distribuciones, hay que tener en cuenta también la influencia de las distribuciones en el parámetro de la celda.

El tercer tipo de energía en el modelo iónico es la energía de la orden electrostática de diferentes cationes en la misma celda (Tabla VII).

**Tabla VII.**  
**La energía de orden ( $e^2/a$ )**

Diferencia de cargas entre los iones ordenados	El orden 1:1 en la posición A	El orden 1:1 en la posición B	El orden 1:3 en la posición B
1	0.5	1.0	0.7
2	2.0	4.0	2.8
3	4.5	9.0	6.4
4	-	16.0	11.2
5	-	25.0	-

La magnitud de la energía para el orden 1:1 en las posiciones A consiste solo en la mitad de la magnitud dada por *Gorter* [53], ya que sus cálculos se llevaron a cabo para la fórmula doble  $A_1A_2[B_4]O_8$ . Como la constante de *Madelung*, la energía de la ordenación se expresa en las unidades  $e^2/a$ .

En la red, que contiene diferentes iones, siempre existe el orden cercano, incluso si el orden (el orden lejano) no se observa experimentalmente. Por eso las magnitudes de la energía de la interacción de Coulomb y la energía de Born deben ser corregidas de acuerdo con las de la Tabla VII. Sin duda, la energía de orden para el orden lejano es un poco más alta que para el cercano. Sin embargo, el cálculo aproximado muestra que la polarización aumenta las magnitudes indicadas en la Tabla VII en 25% [52]. Por eso es correcto el uso de las magnitudes tabuladas para el caso del orden cercano.

Por lo tanto, se pueden calcular las magnitudes de energía para diferentes tipos de distribución catiónica. En la Tabla VIII se presentan los resultados de estos cálculos. Se evalúa la energía electrostática de la celda de algunas espinelas para diferentes tipos de distribución catiónica.

El parámetro  $u$  para cationes en las posiciones A con carga 5, 4, 3, 2, 1 es 0.375, 0.375, 0.381, 0.387, 0.387. En la Tabla VIII también se presentan los resultados para algunos compuestos con otras magnitudes  $u$ .

Las distribuciones en presencia de iones con cargas altas en posiciones A se caracterizan por parámetros de celda más pequeños, o sea magnitudes más altas de energía de Coulomb. Como se ve, la diferencia en energía electrostática de la celda para las espinelas del tipo 1-3, 2-3, 2-4, es muy pequeña. Para las espinelas 1-3-4 y 1-2-5 que son menos comunes, esta diferencia es mayor. Sin embargo, en estos casos los cálculos son menos exactos.



Tabla VIII.

La energía electrostática de la celda.

Tipo de espinela	Distribución catiónica	Parámetro $\mu$	Energía de Madelung ( $e^2/a$ )	Energía de la orden ( $e^2/a$ )	Correción del parámetro de la celda (%)	La energía total ( $e^2/a$ )
$\square$ -3	$Me^{3+}_{2/3}\square_{1/4}(Me^{3+}_2)$	0.377	130	3	0	133
	$Me^{3+}(\square_{1/3}Me^{3+}_{5/3})$	0.381	131	3	0	134
1-3	$Me^+_{1/2}Me^{3+}_{1/2}(Me^{3+}_2)$	0.387	135	2	0	137
		0.381	132	2	0	134
	$Me^{3+}(Me^+_{1/2}Me^{3+}_{3/2})$	0.381	131	3	1	135
1-4	$Me^+(Me^+_{1/3}Me^{4+}_{5/3})$	0.387	144	3	0	147
	$Me^{4+}(Me^+_{4/3}Me^{4+}_{2/3})$	0.375	138	7	1	146
2-3	$Me^{2+}(Me^{3+}_2)$	0.391	137	0	0	137
		0.387	135	0	0	135
		0.385	134	0	0	134
	$Me^{3+}(Me^{2+}Me^{3+})$	0.381	131	1	1	133
2-4	$Me^{4+}(Me^{2+}_2)$	0.375	138	0	1	139
		0.380	136	0	1	137
	$Me^{2+}(Me^{2+}Me^{4+})$	0.387	135	4	0	139

donde  $\square$  es una vacancia.

La determinación exacta de la distribución catiónica en compuestos con estructura de espinela es imposible sobre la base de cálculos de las interacciones electrostáticas. Si alguna distribución es estabilizada fuertemente por un efecto no electrostático (por

ejemplo, enlace covalente), tal distribución, probablemente, se caracteriza por una energía más baja.

### **4.3.2. Preferencia de algunos cationes por una posición definida.**

Los cationes a veces poseen una preferencia por ciertos lugares de acuerdo al número de coordinación. Este fenómeno influye considerablemente en la distribución catiónica en la estructura de la espinela. Se supone que tal preferencia en la distribución de iones metálicos puede tener un origen doble. Por una parte, se debe al enlace parcialmente covalente con uso de orbitales hibridizados, por otra parte a la estabilización en el campo cristalino. En la teoría de orbitales moleculares se usan simultáneamente las ideas de enlace covalente y estabilización en el campo cristalino. Esa aproximación se conoce como teoría del campo de ligandos.

Los iones con la capa  $3d$  ocupada tienen la tendencia a formar enlaces covalentes por la vía de la hibridización  $sp^3$ . Un buen ejemplo es el ión  $Zn^{2+}$  con el número de coordinación 4 en ZnO. Los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , cuyos radios iónicos son aproximadamente los mismos que el de  $Zn^{2+}$ , tienen en sus óxidos la coordinación 6. Una tendencia similar, aunque más débil, es la de los iones con la capa  $3d$  llena a la mitad, debido a su estabilidad y a la pequeña diferencia energética entre los orbitales  $3d$ ,  $4s$  y  $4p$ . La preferencia del ión  $Fe^{3+}$  al ambiente tetraédrico fue reportada por Verwey [57] y luego confirmada por Goodenough [58]. La prueba directa de tal tipo de preferencia para los iones  $Fe^{3+}$  y  $Ga^{3+}$  fue dada en [59].

En la Fig.10 se muestran esquemas del nivel electrónico del electrón  $d$ .

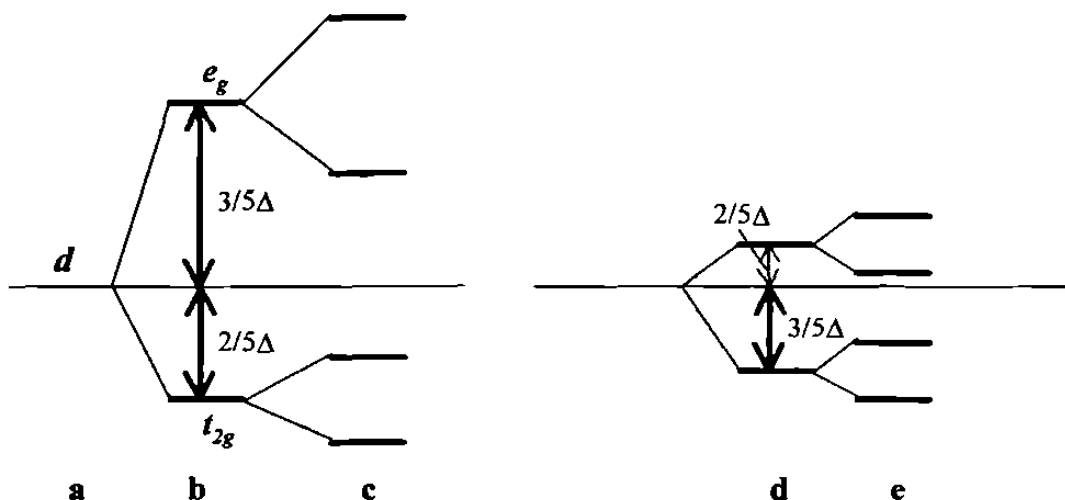


Fig. 10. Esquema del nivel electrónico del electrón d:

- a del ión libre;
- b en el campo octaédrico correcto;
- c en el campo octaédrico distorsionado tetragonalmente ( $c/a > 1$ );
- d en el campo tetraédrico correcto;
- e en el campo tetraédrico distorsionado tetragonalmente ( $c/a > 1$ );

Si el estado básico se describe por la configuración  $(t)p (e)q$ , la estabilización de un catión en el campo cristalino del complejo octaédrico debido a la disgregación de orbitales equivale a  $\{(2/5)p - (3/5)q\}\Delta'$ ; en el complejo tetraédrico la energía de estabilización es  $\{(3/5)q - (2/5)p\}\Delta'$ . Las magnitudes de la energía de estabilización se representan en la Tabla IX y pueden ser calculadas por las magnitudes  $\Delta'$ , obtenidas de datos espectroscópicos. La diferencia entre magnitudes de energía de estabilización en las posiciones octaédrica y tetraédrica fue reportada por McLure [60].

De la Tabla IX se sigue que los iones con configuraciones  $d^5$  y  $d^{10}$  no tienen preferencia por ninguna posición, mientras que los  $d^3$  y  $d^8$  prefieren posiciones octaédricas.

**Tabla IX.**

**Estabilización en el campo cristalino.**

Número de electrones 3d	Iones	Posición octaédrica		Posición tetraédrica	
		Configuración electrónica	Estabilización en $\Delta'$	Configuración electrónica	Estabilización en $\Delta'$
5	Fe <sup>3+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>3</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	0	(e) <sup>2</sup> (t <sub>2</sub> ) <sup>0</sup>	0
6	Fe <sup>2+</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>4</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	2/5	(e) <sup>3</sup> (t <sub>2</sub> ) <sup>0</sup>	3/5

Sobre la base de los valores de energía de preferencia por los sitios octaédricos, fue posible explicar la distribución catiónica en muchos espineles. Los iones con la configuración  $d^4$  y  $d^9$  son estabilizados por la distorsión de *Jahn Teller*. Limitados por las estructuras octaédricas de la espinela, los compuestos Fe[CuFe]O<sub>4</sub> y Zn[Mn<sub>2</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> tienen la estructura tetragonal con  $c/a > 1$ . Tal distorsión se atribuye al efecto de *Jahn Teller* [61].

El  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene la estructura del corundum;  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene la estructura del espinel. En el primer caso, todos los iones Fe<sup>3+</sup> se encuentran en posiciones octaédricas; en el segundo caso, una parte de éstos están en las tetraédricas. La diferencia en magnitudes de la energía de estabilización de los cationes en dos posibles posiciones no es muy alta; las energías de *Madelung* son aproximadamente iguales. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las magnitudes  $\Delta_0(n)$  y  $\Delta_T(n)$  y, por lo tanto,  $\delta(n)$ , dependen mucho de las cargas en la segunda esfera de coordinación. Para  $\delta(n) \approx 0$  los iones con la configuración  $d^3$  prefieren ocupar posiciones tetraédricas y los iones con la  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^9$  o  $d^{10}$  prefieren las tetraédricas.

Sin embargo, los iones con configuraciones  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$  y  $d^8$  no tienen una preferencia bien definida por una posición en particular.

Las energías de preferencia por los sitios octaédricos aumentan en la serie  $Mg^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . En la Tabla VIII esta preferencia aumenta en la serie  $Mn^{2+}$  y  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ .

### 4.3.3. Polarización de aniones en la estructura de la espinela.

Se puede observar en la Fig. 4, que en la estructura de la espinela el anión está rodeado por un nodo tetraédrico y tres octaédricos en el orden correcto. Este orden, sin embargo, depende del parámetro de oxígeno  $u$ . Al utilizar el modelo de cargas puntuales, *Smith* et al [62] calcularon la energía de la polarización aniónica para los espineles del tipo 2-3.

Para la estructura de la espinela normal, los autores obtuvieron la magnitud  $8e^2/a$ , cuando  $u=0.385$ , y para la espinela inversa prácticamente cero, cuando  $u=0.379$ . Los autores concluyeron a partir de sus cálculos que para las espinelas del tipo 2-3 la polarización aniónica favorece la distribución normal de cationes.

Podemos afirmar que los cationes con carga pequeña se encuentran en las posiciones tetraédricas y los cationes con cargas grandes en las octaédricas. A partir de los cálculos basados en el modelo de cargas puntuales, se demuestra que es una regla común, que en las espinelas del tipo 2-3 la polarización aniónica favorece la distribución catiónica del tipo  $Me^{6+}[Me^+_2]O_4$ . En este modelo solo los cuatro vecinos más cercanos se toman en cuenta.

#### 4.4. Espinelas de distribución 2-3.

La única espinela-óxido del tipo 2-3, que contiene exclusivamente iones con la estructura del gas noble, es el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela normal). Se supone que tal distribución catiónica se determina satisfactoriamente por los cálculos, llevados a cabo en base al modelo iónico, teniendo en cuenta la energía de *Coulomb* y *Born*, así como las energías de ordenación y polarización. Se ve en la Tabla VIII que las magnitudes de energía para las distribuciones de cationes, que corresponden al espinel normal e inverso, son aproximadamente iguales (no se toman en cuenta la polarización). Ya que la polarización aniónica, de acuerdo con los datos experimentales, favorece a la distribución de cationes, que corresponde a la estructura normal del espinel, la conclusión arriba mencionada no es inesperada

Si el ión  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se sustituye por los iones  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) o  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), se forman las espinelas con la estructura prácticamente normal. Solo la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  es en mayor grado inversa, debido a la energía de preferencia por la posición octaédrica del ión  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ). Para otros iones divalentes de metales de transición este efecto es tan bajo, que la preferencia al ambiente tetraédrico se conserva. Al sustituir el ión  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  por los iones de  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ),  $\text{V}^{3+}$  ( $3d^2$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) o  $\text{Ga}^{3+}$  ( $3d^{10}$ ) [64], la estructura normal también se conserva, con la excepción de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$ .

Los iones trivalentes tienen capacidad de encontrarse en la posición B o no tienen por completo preferencia por una posición particular, mientras los iones bivalentes prefieren las posiciones A o no tienen la preferencia por alguna posición. La única excepción es, probablemente, el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , que tiene la estructura inversa. Pero es muy

dudoso que en éste se encuentren solamente los iones  $Mn^{3+}$  [65]. Solo el  $ZnFe_2O_4$  y el  $CdFe_2O_4$  son espinelas normales, conteniendo los iones  $Fe^{3+}$ . Estos compuestos contienen iones de metales bivalentes ( $d^{10}$ ) con la energía de preferencia más alta por la posición tetraédrica. El  $MnFe_2O_4$  es una espinela normal (aproximadamente 80%). El ión  $Mn^{2+}$  se caracteriza por una preferencia definida por la posición tetraédrica; además, el alto radio de éste ión también favorece para que ocupe la posición en A. Esto pasa también para el ión  $Cd^{2+}$  y en las espinelas  $Me^{2+}Ga_2O_4$ .

Como fue dicho más arriba que en el caso de la distribución catiónica en el espinel Mg-Al- $Fe^{+3}$  no hay datos exactos. Analizando la literatura y los trabajos [50, 51] puede esperarse que la temperatura también influye en la distribución catiónica.

$$\frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)^2} = e^{-E/kT} \quad (5)$$

donde E es 0.14 eV.

De lo anterior se desprende que la descripción del comportamiento de la espinela con la temperatura, no es sencillo. Pero si es necesario para poder explicar su interacción con otros iones, tales como los de hierro.

# Capítulo 5.

## CRECIMIENTO Y FORMAS DE CRISTALES

### 5.1 Superficies reales y físicamente posibles.

En este trabajo además de buscar qué estructura forma el hierro en el sistema MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos interesa conocer cómo crece la superficie de los cristales de espinela en presencia del hierro, es decir cómo son las velocidades del crecimiento en los diferentes planos.

De acuerdo con *Curie y Bravías*, la velocidad de crecimiento en un plano del cristal, así como la energía superficial aumentan inversamente con la densidad reticular. Al determinar la velocidad para cada plano molecular (iónico o molecular) de un cristal, se puede construir la superficie de velocidades.

En los cristales cúbicos, los planos más frecuentes, con densidades reticulares máximas son: el (100), (111) y (110). Sin embargo, no necesariamente cada plano molecular en la celda cristalina puede ser parte de la superficie. Existen superficies *reales* que forman al cristal, y superficies *físicamente posibles*, las cuales pueden poseer cristales de una sustancia dada en condiciones particulares de crecimiento. La mayor parte de los planos con índices no racionales son planos físicamente imposibles, los cuales nunca podrán limitar a un cristal.



La superficie aproximada de velocidades de crecimiento de cristales puede ser examinada como una forma del cristal con superficies escalonadas. Esta forma, a su vez, es un indicador de las velocidades de crecimiento. En general, los cristales con superficies escalonadas pueden ser obtenidos desde soluciones muy sobresaturadas y fases fundidas sobre-enfriadas en condiciones de distribución uniforme y concentración máxima de soluto.

## **5.2. Formas de crecimiento de cristales.**

Las formas de crecimiento de los cristales son muy variadas. Esto es una consecuencia evidente de gran número de factores externos, que influyen en las formas de crecimiento. Los factores más importantes son:

- impurezas
- temperatura de cristalización
- sobresaturación de disoluciones o vapores
- sobre-enfriamiento de fases fundidas
- movimiento de disolución o fase fundida cerca de la superficie del cristal en crecimiento

### **5.2.1. Influencia de las impurezas en la forma de crecimiento de los cristales y la formación de los planos.**

Es bien conocido que el cloruro de sodio cristaliza en forma de cubos desde la solución acuosa y en forma de octaedros desde la disolución conteniendo urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Así, se acepta que los cristales de simetría cúbica crecen en forma de cubo

sólo a partir de una solución pura. En los sistemas con impurezas, durante el proceso de purificación su forma se complica, y se transforma en un cubo piramidal. Si las impurezas son muchas, las formas son más y más complicadas, incluso hasta llegar al rombo dodecaedro.

Actualmente se acepta que las impurezas son, después de la estructura interna, el factor principal que determina la forma del cristal. La influencia del medio ambiente es otro factor importante en la creación de la forma del cristal, así como en su uniformidad y en la formación de la estructura de las superficies. La influencia de las impurezas en la forma de los cristales es compleja por su naturaleza y por ello no puede ser tratada desde un solo punto de vista.

### **5.2.2. La influencia de las impurezas en los cristales.**

La distribución de impurezas se determina por las condiciones de cristalización y enfriamiento en el mismo cristal es decir: descomposición de soluciones sólidas saturadas, interacción de los átomos-impurezas con los defectos estructurales, y con los átomos de la sustancia principal entre otros.

Los procesos de cristalización se caracterizan, por una parte, por la naturaleza del mecanismo de crecimiento y por otra parte, por las peculiaridades del equipo (estabilización del régimen de calor). Precisamente, en los procesos de cristalización es importante la variación de la velocidad de crecimiento del cristal y, al mismo tiempo, el cambio del porcentaje de impurezas.

Es por la dependencia de las propiedades individuales de los planos de diferentes formas cristalográficas con sus diferentes energías de absorción, que las impurezas entran en diferentes cantidades.

Frecuentemente las pirámides de crecimiento de los planos se caracterizan por diferencias considerables de dureza y estabilidad ante reactivos químicos. Como resultado de una distribución ordenada de los iones isomorfos o simplemente absorbidos, esta distribución no es igual en diferentes pirámides de crecimiento y en el cristal aparecen tensiones que producen una doble refracción.

La permanencia estricta del crecimiento de los planos de un cristal durante todo el período de su formación se conserva raramente. De acuerdo a las condiciones exteriores que están cambiando, la frontera plana ideal entre las pirámides de crecimiento de dos planos cercanos se torna curva, escalonada o en alguna forma más complicada.

Si durante el crecimiento de un cristal algunos factores, como el grado de homogeneidad o composición química del cristal cambian periódicamente, el cristal obtiene la estructura por zonas. Las impurezas pueden no entrar uniformemente por la superficie del grano, por ejemplo, en la distribución de escalones y fracturas en el plano.

### **5.3. El crecimiento de los cristales.**

Hay varios métodos para la preparación de sólidos los cuales dependen de la forma deseada para el producto. Los sólidos cristalinos presentarse en diferentes formas:

1. De películas finas;

2. En polvo (numerosos cristales pequeños);
3. Como una pieza policristalina sólida (gran número de cristales con diferentes orientaciones);
4. Como monocristales (un cristal con una sola orientación).

### **5.3.1. Las reacciones en estado sólido.**

Los factores que influyen en las reacciones de estado sólido son las siguientes:

Aunque termodinámicamente es posible que el MgO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formen la espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, prácticamente no hay reacción a temperaturas bajas. Solamente a temperaturas de 1200°C empieza la reacción entre éstos óxidos. Esto significa que para obtener la espinela es necesario calentar a temperaturas más altas.

El MgO y la espinela tienen las estructuras cúbicas compactas, al contrario del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene la estructura hexagonal. Por una parte, los iones Al<sup>3+</sup> ocupan los sitios octaédricos en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en el espinel, por otra parte los iones Mg<sup>2+</sup> están en los sitios octaédricos en MgO, pero en los sitios tetraédricos en el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las reacciones en estado sólido se llevan a cabo a temperaturas altas. En la Fig.11.(a) se muestra la reacción entre los óxidos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39]. Después de calentamiento a altas temperaturas se forma el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con la superficie como se muestra en la Fig.11.(b).

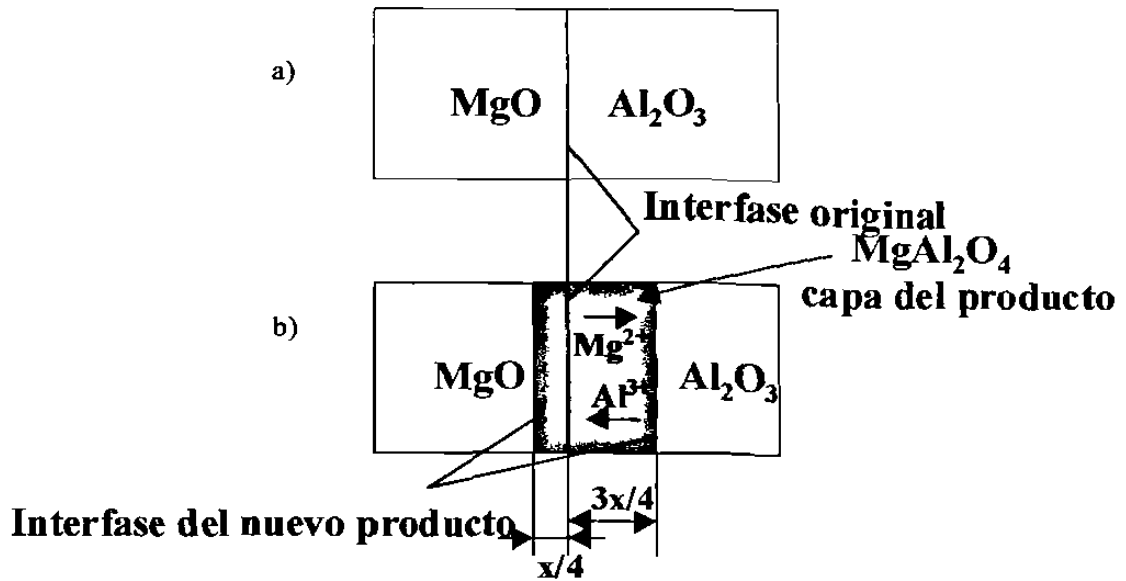


Fig. 11. La reacción en estado sólido entre los óxidos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los enlaces deben romperse para que los átomos puedan migrar, tal vez a distancias considerables (en la escala atómica). Iones como Mg<sup>2+</sup> en el MgO y Al<sup>3+</sup> en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son normalmente estudiados como si estuvieran atrapados en sus sitios dentro de la celda y por ello es difícil que se muevan a los sitios vacantes (los sitios adyacentes). Solamente a temperaturas muy altas estos iones tienen suficiente energía térmica que les permite salir de los sitios normales y migrar a través de los cristales.

La nucleación del MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se acompaña por la reorganización de los iones de óxidos además del intercambio de iones Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> a través de la interfase entre los cristales MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para que ocurra la reacción posterior y crezca la capa de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la difusión de los iones Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> debe ocurrir a través de la capa ya existente de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fig.11.(b)) con las nuevas superficies de reacción.

En esta etapa hay dos interfaces de reacción entre MgO y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la que existe entre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo que nos permite afirmar que la etapa que limita la velocidad para la reacción posterior es la difusión del Mg<sup>2+</sup> y del Al<sup>3+</sup> en estas interfaces.

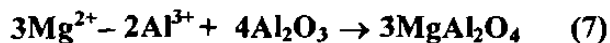
### 5.3.2. El mecanismo de reacción de *Wagner*.

El mecanismo de reacción entre MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> descrito arriba incluye la difusión de Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> a través de la capa del producto y la reacción posterior entre el producto y entre estos dos reactivos, este mecanismo se conoce como de Wagner. Para mantener el balance de las cargas, por cada 3 iones de Mg<sup>2+</sup> los cuales se difunden hacia las interfaces derecha Fig.11.(b), 2 iones de Al<sup>3+</sup> deben difundir hacia la interfase izquierda. Las reacciones que ocurren sobre estas dos interfases pueden describirse idealmente como:

**Interfases MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:**



**Interfases MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**



***Reacción:***



Como se ve, la reacción (7) produce tres veces más el producto del espinel en comparación con la reacción (6) y, por lo tanto, la interfase derecha debe de crecer

producto o moverse con velocidades tres veces más altas en comparación con las velocidades de crecimiento la interfase izquierda.

Este mecanismo se ha comprobado experimentalmente para una reacción similar que tiene lugar entre  $\text{MgO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formando la espinela  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Se encontró que las dos interfases se mueven en la proporción 1:2.7 [66], que es cercana al valor ideal de 1:3. En las reacciones como las mencionadas, donde las interfaces entre reactivos y producto pueden verse claramente, debido a la diferencia de color, el movimiento de las interfaces puede usarse como un marcador para monitorear el progreso de la reacción. Este efecto y su uso como un marcador se conoce como el efecto de *Kirkendall*.

La discusión antesmencionada muestra que los tres factores más importantes que influyen en la velocidad de reacción entre los sólidos son:

- (a) El área del contacto entre los sólidos reaccionando y, por lo tanto, sus áreas superficiales;
- (b) La velocidad de nucleación de la fase del producto;
- (c) Las velocidades de difusión de los iones a través de varias fases y en especial a través de la fase del producto.

Está claro que es necesario maximizar todos estos factores para reducir el tiempo necesario para que los sólidos reaccionen.

#### **5.4. Reactividad de sólidos: nucleación y difusión.**

En la reacción de dos sólidos, se pueden identificar dos etapas :

- nucleación del producto

- su crecimiento posterior

La nucleación se facilita, si hay una *similitud estructural* entre el producto y uno o ambos reactivos, lo cual reduce la reorganización estructural que se necesita para que ocurra la nucleación. Por ejemplo, en la reacción entre MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el producto espinel tiene una estructura similar a la del MgO. Los núcleos del espinel por lo tanto se forman sobre o en la superficial de los cristales del MgO, cuya estructura es una continuación de las interfaces MgO-espinel. Así la nucleación es más fácil.

## **5.5. Estructura y reactividad superficial.**

La facilidad de nucleación de la fase del producto también depende de la estructura real de las superficies de las fases. La información directa sobre la estructura superficial es difícil de obtener. Sin embargo, al considerar las estructuras cristalinas, se puede mostrar que en la mayoría de los cristales la estructura no puede ser la misma en toda la superficie del cristal.

Ya que diferentes superficies tienen diferentes estructuras, sus reactividades son considerablemente diferentes de manera que afecta la morfología de los cristales.

Se puede concluir que, en general, diferentes partes en la superficie de un cristal tienen diferentes estructuras y reactividades. Sin embargo, es difícil dar reglas generales sobre la reactividad de las superficies.

La reactividad de los sólidos también depende de la presencia de defectos cristalinos. La ocurrencia e influencia de defectos dentro de los cristales ha recibido atención considerable y está bien comprendida. Menos entendible, pero menos importante es la estructura de los defectos sobre o cerca de las superficies.



atención considerable y está bien comprendida. Menos entendible, pero menos importante es la estructura de los defectos sobre o cerca de las superficies.

La difusión iónica [65] aumenta en presencia de defectos cristalinos, especialmente con vacancias e intersticiales y, probablemente, también con las dislocaciones.

En nuestro estudio a la temperatura de reacción es alrededor de 1500°C, la espinela existe en un rango de disoluciones sólidas de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La disolución sólida cubre el rango entre 50 y 60 % molar en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la fórmula varía de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Mg<sub>0.75</sub>Al<sub>2.18</sub>O<sub>4</sub>. Eso significa que, por lo menos en etapas iniciales de reacción, el producto de espinela puede tener una composición variable. De esta manera, la espinela producida en la superficie de la interfase MgO-espinela es la espinela más enriquecida por magnesio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; pero en la interfase es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-espinel más deficiente debido a la presencia del magnesio, Mg<sub>0.75</sub>Al<sub>2.18</sub>O<sub>4</sub>. Las consecuencias de esto son las siguientes:

- el producto de espinelas muestra heterogeneidad
- dos interfaces se mueven en proporción relativa dada por la proporción simple 1:3 con la reacción continua.

Durante las etapas posteriores de reacción y durante el enfriamiento de cristales que han reaccionado parcialmente, el producto de espinela se desprende del cristal MgO que le da origen, debido a las diferencias entre volúmenes de las dos fases. Eso hace difícil el estudio de las velocidades de difusión en fase sólida y los efectos de orientación de cristales.

En algunos casos, cuando no hay buen contacto entre los cristales reaccionando, hay evidencia de que un mecanismo adicional de transferencia de masas incluyendo la fase gaseosa es importante.

## Capítulo 6.

# TÉCNICAS DE ANÁLISIS

En este trabajo se utilizaron las técnicas de análisis de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (MFA), energía de dispersión de rayos-X (EDX). A continuación se hace una breve descripción de cada una de ellas, así como del tipo de resultados que se buscaban con cada una de las mismas.

### 6.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Mediante la difracción de rayos-X de muestra policristalinas, se obtienen espectros, mostrando líneas o picos, a diferentes ángulos de barrido y con diferentes intensidades. Para una sustancia dada, las posiciones de las líneas son esencialmente fijas y son características de la sustancia {siguen ley de Bragg}

. Las intensidades pueden variar de una muestra a otra, dependiendo del método de preparación y las condiciones de experimentación. Para la identificación de las sustancias se presta atención a las posiciones de las líneas junto con una consideración semi-cuantitativa de las intensidades.

### **6.1.1. Identificación de fases.**

Cada sustancia cristalina tiene su propio patrón de difracción, que puede utilizarse para su identificación. Las mezclas de sustancias pueden ser identificadas por comparación si los patrones de cada fase son accesibles. La difracción de rayos-X de polvo puede usarse para determinar aproximadamente el grado de pureza de la muestra debido a la presencia de impurezas que se encuentran como fases cristalinas separadas. El límite más bajo de detección de impurezas está usualmente de alrededor del 5%.

### **6.1.2. Análisis cualitativo de las fases.**

La cantidad de una fase cristalina en una mezcla puede determinarse por la difracción cuantitativa de rayos-X, se selecciona el patrón de difracción de la fase de interés y las intensidades relativas de los picos se comparan con la del estándar. La cantidad de la fase presente puede determinarse por interpolación utilizando un gráfico de calibración de intensidades contra composiciones.

### **6.1.3. Análisis las muestras mediante DRX.**

Las muestras para análisis por la difracción de rayos-X fueron molidas en un mortero de ágata y analizadas en el difractómetro con límite de ángulos de reflexión de 5 a 90° y el paso de 0.2° a 0.05° por segundo. Se utilizaron las irradiaciones  $CuK_{\alpha}$  y  $CoK_{\alpha}$  (longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  0.154051 y 0.178892 nm respectivamente) para comparar los resultados y no perder los picos con el ruido que le da la presencia del hierro.

145457

Es sabido que las intensidades de las reflexiones de rayos X son muy sensibles a la distribución catiónica. La distribución catiónica de algunas muestras con la estructura de la espinela fue calculada a partir de la intensidad de las reflexiones de los rayos-X. El área de los picos registrados fue aceptada como una medida de intensidad.

El factor de temperatura fue aceptado como una constante. Al tener en cuenta la geometría del difractor, el factor de absorción también fue aceptado como una constante.

## **6.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Un primer paso para el estudio de los materiales es analizar las superficies mediante microscopios. Han sido creados diferentes tipos de microscopios, los cuales pueden dividirse en ópticos y electrónicos.

El primer microscopio electrónico fue creado en 1931 y para 1939 se obtuvieron las primeras imágenes de minerales. Pero las dificultades en la preparación de las muestras, la ausencia de equipo apropiado para su preparación y limitaciones de la teoría de microscopía electrónica a relación con objetos naturales provocaron de que el microscopio electrónico llegará a ser un instrumento útil en la mineralogía solamente hasta finales de los años 50. En los años 50-60 se habían desarrollado varias técnicas de investigación usando microscopía electrónica. Estas se aplicaban ampliamente en minerales tanto en forma de partículas aisladas como en muestras masivas de agregados.

Las partes principales del equipo son:

- la columna del microscopio, en la cual se encuentran los sistemas electrónico-óptico; la alimentación eléctrica con el sistema de manejo y el sistema de vacío

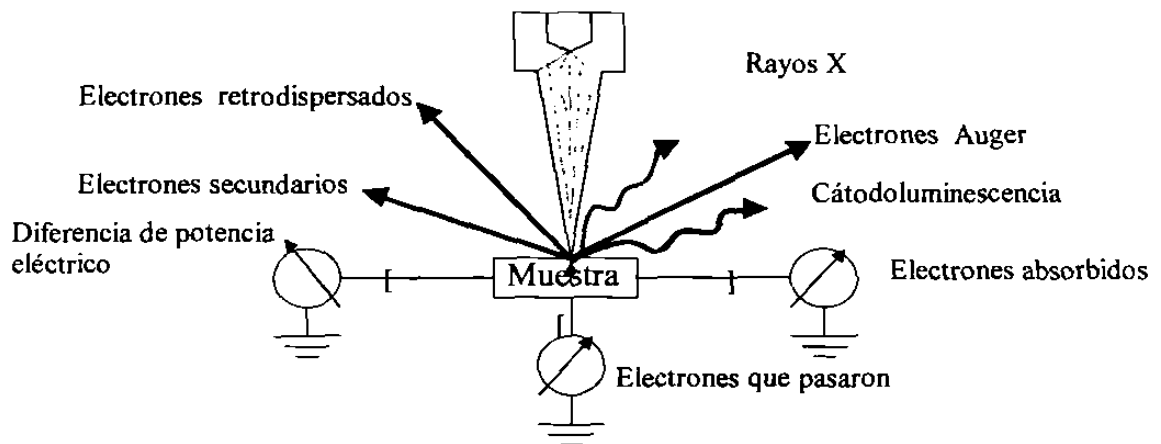
- el sistema óptico-electrónico sirve para obtener imágenes amplificadas del objeto en estudio. El sistema de alimentación eléctrica permite el funcionamiento de todas las partes del microscopio
- el sistema de vacío está diseñado para crear un alto vacío en la columna para que el flujo de electrones no se disperse debido a la interacción con moléculas de aire.

Para obtener una información máxima acerca de una sustancia que se estudia por microscopía electrónica de barrido, es necesario saber la naturaleza física de los fenómenos que tienen lugar en la interacción del flujo de electrones y la muestra. Estas bases físicas son importantes tanto para comprender las áreas y límites de aplicación de la técnica, así como para interpretar cuantitativamente los datos registrados y finalmente para determinar las condiciones óptimas de producción y medición de diferentes señales.

Varias señales que aparecen debido a la interacción de electrones acelerados contra la sustancia (Fig.12) son:

- electrones secundarios,
- cátodoluminiscencia,
- irradiación de rayos X
- electrones absorbidos
- electrones Auger
- electrones retrodispersados

Se usan diferentes detectores para obtener información útil sobre el objeto de investigación.



**Fig.12. Señales principales obtenidas por la interacción del flujo de electrones acelerados contra la sustancia.**

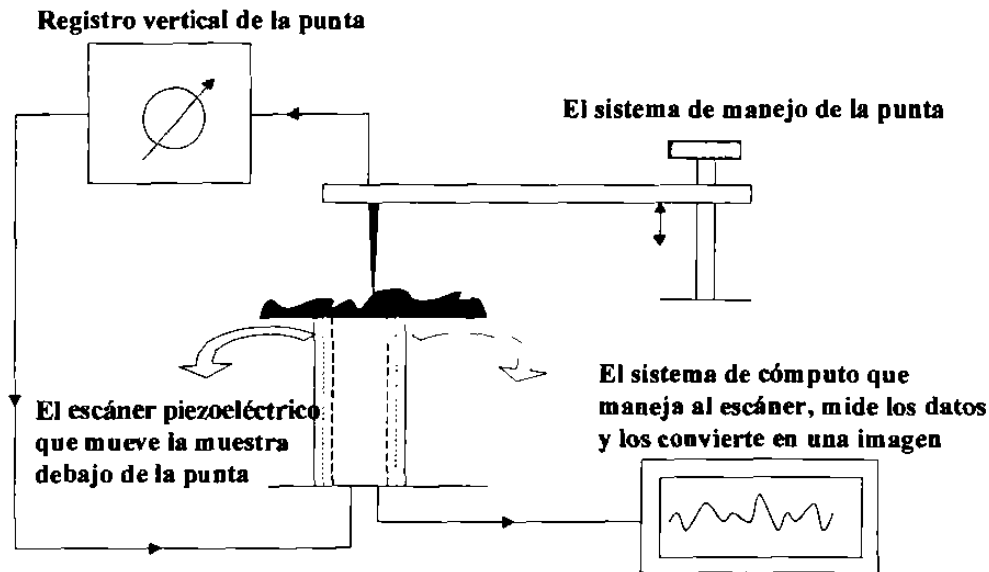
### **6.2.1. Análisis de las muestras con MEB.**

Con el objeto de observar a diferentes magnificaciones la morfología de las superficies de muestras sinterizadas en un horno convencional y en un horno de microondas, éstas se recubrieron con una capa fina de oro o de grafito del orden de *30nm* de espesor, utilizando para tal efecto un recubrimiento de capa fina, para su posterior análisis mediante MEB. Se utilizó un microscopio con filamento de tungsteno. Se registraron imágenes que van desde 100X hasta 35000X.

### **6.3. Sondas para análisis de superficies.**

Las sondas de análisis de superficies son una familia de microscopios que se usan para los estudios de la superficie de los materiales a nivel atómico. Todos contienen los componentes que se muestran en la Fig.13.

Para este trabajo fue utilizada la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA) .



**Fig. 13. Esquema general de las sondas de análisis de superficies**

En 1981, Gerd Binnig y Heini Rohrer desarrollaron lo que hoy en día se conoce como Microscopía de Tunelamiento [66]. En esta técnica, una punta conductora muy delgada con uno o varios átomos en su vértice, se posiciona lo suficientemente cerca de la superficie de un material conductor o semiconductor y mediante la aplicación de una diferencia de potencial ( $V=1.5$  Volts) entre ambos, los electrones son forzados a moverse en una sola dirección. Debido al espacio relativamente pequeño ( $10\text{\AA}$ ) entre la muestra y la punta se genera una corriente de tunelamiento, la cual es muy sensible a la distancia de separación. Dado que esta corriente es una función de la posición de la punta a través de la muestra, se usa para la construcción de una imagen que refleja la estructura electrónica de las últimas capas atómicas de la superficie del material. La imagen, que puede obtenerse a una resolución atómica, da una medida de la densidad de estados que ocupan los electrones con energías correspondientes al nivel de Fermi



[67]. Cinco años más tarde Binnig y Rohrer fueron galardonados con el premio Nobel de Física por este trabajo.

En el microscopio de tunelamiento los átomos en el vértice de la punta, aparte de la corriente de tunelamiento, ejercen una fuerza sobre la superficie de la muestra la cual es del orden de magnitud de las fuerzas interatómicas.

Este fenómeno permitió que en 1986 el mismo Binnig en colaboración con Calvin Quate y Christopher Gerber pudieran desarrollar una nueva técnica que denominaron *Microscopía de Fuerza Atómica* [67]. En este microscopio, en lugar de usar una punta de tunelamiento cuya dirección es normal a la superficie de la muestra, se utiliza una punta no necesariamente conductora, cuya dirección es casi paralela a dicha superficie, de tal forma que el borde es colocado justo arriba de la superficie, existiendo una fuerza entre la superficie y la punta; ésta actúa como viga flexible cuyas deflexiones son monitoreadas. Presentando la flexión de la viga flexible como una función de la posición sobre la muestra es posible construir una imagen que refleja la topografía de la superficie.

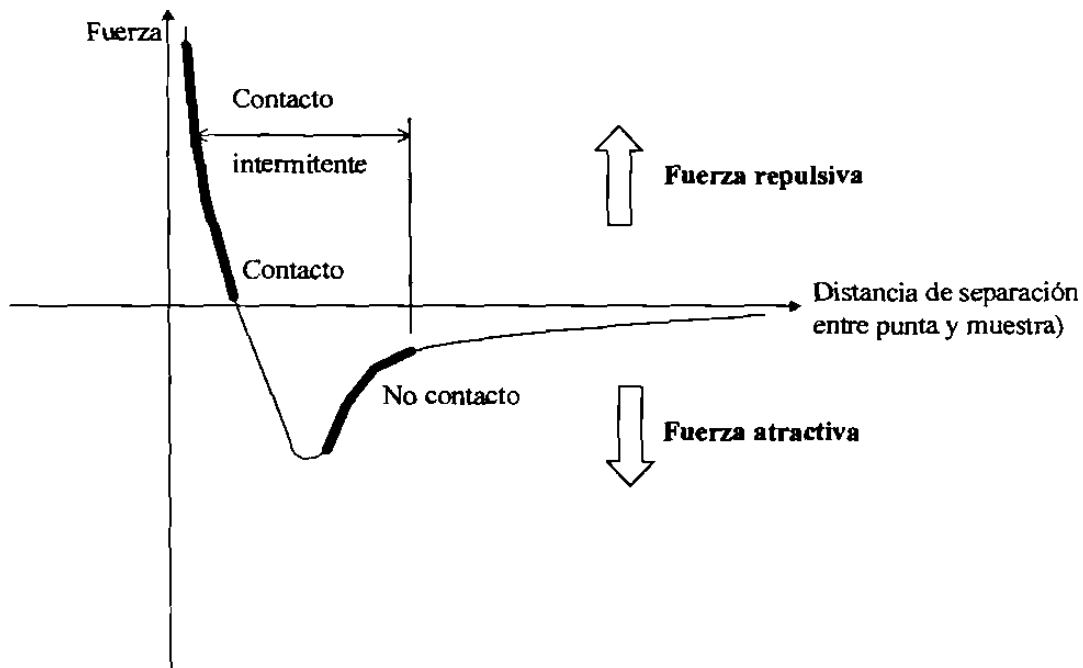
### **6.3.1. Principio de la microscopía de fuerza atómica.**

El MFA se fundamenta en la medición de las fuerzas repulsivas o atractivas entre una punta y la muestra. La punta se monta sobre una viga flexible, cuya geometría y propiedades del material de construcción hacen posible que sea sensible a las fuerzas interatómicas ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$ N). La función de la viga es trasladar la fuerza que actúa sobre la punta, manifestando deflexiones que pueden ser monitoreadas de diversas maneras. Las propiedades mecánicas necesarias de la viga deben ser tales que no produzca daño a la superficie a analizar. Dado que la masa y la frecuencia de vibración de un átomo

en promedio es de  $m=10^{-25} \text{ kg}$  y  $\omega=10^{13} \text{ (rad/seg)}$ , entonces su constante elástica equivalente será igual a  $k=\omega^2 m=10^3 \text{ (N/m)}$ , por lo que la constante elástica de la viga debe de ser menor que ésta. Alambres metálicos delgados con un diámetro del orden de 10 micrómetros y una longitud de varios cientos de micrómetros satisfacen tales requerimientos. Una mejor opción son las vigas microfabricadas de Si y SiO<sub>2</sub> con una constante de elasticidad del orden de  $1 \text{ N/m}$  y una frecuencia de resonancia de varias decenas de *KHz*, lo suficientemente alta como para obtener un barrido rápido sobre la superficie a analizar. Debido a la cercanía de la punta con la superficie, la interacción resultante es específicamente atómica. Las fuerzas interatómicas actúan entre 2 átomos y pueden ser repulsivas o atractivas. En el equilibrio, los espacios típicos interatómicos son del orden de 2 a 3 Å o menores a éstos, siendo las fuerzas interatómicas repulsivas.

La fuerza, que es asociada más comúnmente con la microscopia de fuerza atómica, es la fuerza interatómica, llamada fuerza de *Van der Waals*. La dependencia de la fuerza de *Van der Waals* de la distancia entre la punta y la muestra se presenta en la Fig. 14.

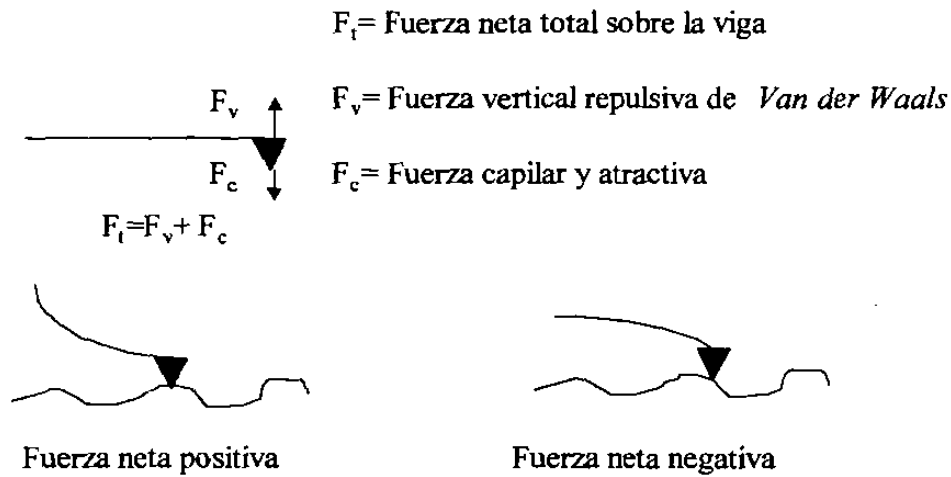
Existen dos regímenes que dependen de la distancia como se muestran en la Fig.14 el régimen de *contacto* y el régimen de *no-contacto*. En el régimen de *contacto*, la viga se posiciona a unos angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la viga y la muestra es repulsiva. En el régimen de *no-contacto*, la viga se posiciona entre diez y cien angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la viga y la muestra es atractiva como resultado de las interacciones de Van der Waals a grandes distancias.



**Fig. 14. Fuerza interatómica vs. distancia de separación entre punta y muestra.**

La interacción entre la punta y la muestra da como resultado la presencia de fuerzas de Van der Waals y fuerzas de capilaridad o atractivas, estas últimas están asociadas a la presencia de capas de líquido sobre la superficie. A medida que la punta se aproxima a la muestra, las fuerzas de Van der Waals eventualmente se van haciendo repulsivas. Cuando la punta está en *contacto* con la muestra y en ausencia de capas de líquido sobre la superficie, las fuerzas repulsivas dominan el sistema, ejerciendo una fuerza total neta positiva sobre la viga flexible tal y como se muestra en la Fig.15.

De acuerdo con la distancia de separación entre la muestra y la punta será el tipo de fuerza presente, debido a esto, el MFA puede operarse de dos maneras fundamentales: la modalidad de contacto (C-MFA) y la modalidad de no contacto (NC-MFA). Existe una tercera, que es el resultado de una modificación de la última, conocida como modo intermitente (I-MFA).



**Fig. 15. Fuerzas neta positivas y negativas sobre la viga.**

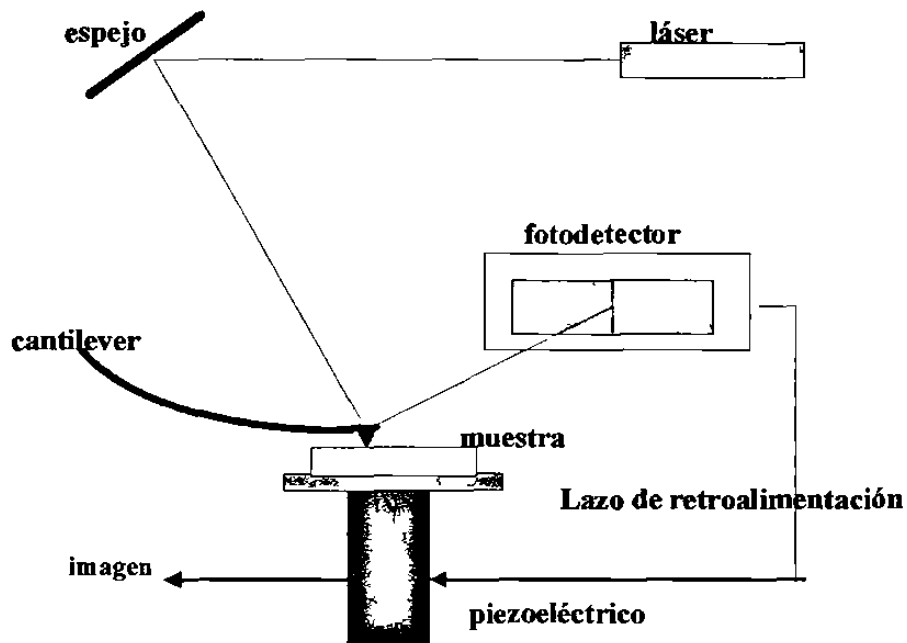
En la actualidad existen más modalidades de operación que se han desarrollado para un mejor análisis superficial, entre las cuales tenemos, el modo de fuerza lateral, el modo de fuerza magnética y también metodologías desarrolladas para casos muy específicos de análisis, principalmente en el área de bio-materiales, materiales semiconductores y catalizadores.

### **6.3.2. Microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto.**

En microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto, las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra son del tipo repulsivo. Debido a que la posición de la punta en el extremo de la viga responde a los picos y valles de la superficie de la muestra, la viga se flexiona [66,67]. Dichas flexiones se monitorean haciendo incidir un haz de láser justo en la parte superior de la punta, donde el haz es reflejado y es alineado hacia un fotodetector sensible a la posición. Por otra parte, la muestra se coloca sobre un sistema de barrido responsable del movimiento de la viga flexible. La

posición del punto del haz de láser reflejado en el fotodetector indica cuánto se flexiona la viga flexible. El sistema de barrido mueve la muestra hacia arriba o hacia abajo con el fin de mantener la flexión constante. Este movimiento coincide con la topografía de la superficie y la señal obtenida se digitaliza con el propósito de construir imágenes de la superficie. La imagen se construye con una variedad de tonos de grises, entre más brillante es el tono, el sitio a que corresponde es más alto.

En la Fig. 16 se presenta un esquema general para este modo de operación.



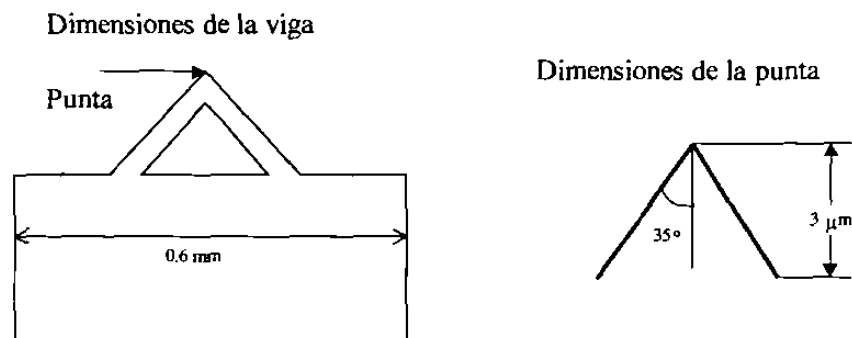
**Fig. 16. Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto.**

### **6.3.3. Vigas flexibles y puntas.**

Las vigas flexibles y sus puntas son los componentes críticos para el sistema del MFA, ya que determinan la fuerza aplicada hacia la muestra y la resolución lateral definitiva. Las vigas flexibles en forma de V ( Fig.17) son los más utilizadas, ya que

poseen una baja resistencia mecánica para una flexión vertical, y una alta resistencia a la torsión lateral. Puesto que las propiedades de las vigas flexibles dependen del tipo de material y de su geometría, entre más gruesas y cortas tienden a ser más rígidas y a poseer una frecuencia de resonancia mayor. Las vigas comerciales poseen frecuencias de resonancias en un rango de cuatro órdenes de magnitud. El rango de frecuencias de unos pocos *KHz* hasta cientos de *KHz* proporcionan respuestas a altas velocidades de barrido y permiten también la operación del microscopio en el modo de contacto. La resolución lateral de una imagen en MFA está determinada por 2 factores, el tamaño de paso de una imagen y el radio mínimo de la punta.

La dirección de barrido en la cual se adquiere la información se llama dirección de barrido rápido. La dirección de barrido lento es para la dirección perpendicular. El tamaño de paso es la distancia entre cada punto donde se colecta la información durante el barrido. Por ejemplo, si consideramos una imagen tomada con 512 por 512 datos puntuales, un barrido de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  tendrá un tamaño de paso y una resolución lateral de 2nm aproximadamente.



**Fig. 17. Geometría de la microviga y la punta.**

Las puntas disponibles comercialmente pueden tener un radio de 50 Å; el área de interacción entre la punta y la muestra es de un círculo de un radio de magnitud, por lo tanto estas puntas proveen imágenes con una resolución lateral de 10 a 20 Å. Por otra parte se encuentra que el fotodetector que puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10 Å. La razón de la trayectoria longitudinal entre la viga y el detector con respecto a la longitud de la liga produce una amplificación mecánica. Como resultado de esto, el sistema puede detectar movimientos verticales del orden de menos de un angstrom en la punta.

#### **6.3.4. Análisis de las muestras con MFA.**

Para el análisis topográfico de las superficies de las muestras obtenidas se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Las muestras fueron clivadas o fracturadas.

Los barridos se realizaron en bajo voltaje ya que en este modo se tiene mayor sensibilidad [54]. Se utilizó un escáner de  $10\mu m \times 10\mu m$ , el cual posee una resolución en la dirección X-Y a 20Å y una resolución  $< 0.5\text{ Å}$  en la dirección Z.

El equipo está integrado por el microscopio Auto Probe CP, computadora, microscopio óptico del CP y un monitor de televisión. El microscopio Auto Probe CP se controla desde la estación de trabajo mediante los controles electrónicos y las imágenes obtenidas que son de  $512 \times 512$  píxeles, se revelan en la pantalla del monitor de la computadora. Dichas imágenes se analizaron mediante un programa software instalado en la estación de trabajo. El MFA está colocado sobre una base que lo aísla de las vibraciones con cuatro puntos de suspensión integral neumática que operan a una presión de 80 psi, sin la cual sería imposible estabilizar la señal cuando se trabaja

en escalas muy pequeñas del orden de 1000 a 50 Å. Para este análisis se utilizaron vigas flexible micro fabricados a partir de nitruro de silicio de bajo esfuerzo. Las imágenes registraron de la superficie para las muestras de interés a diferentes tamaños de barrido desde  $10\mu m \times 10\mu m$  hasta  $1\mu m \times 1\mu m$  en diferentes zonas de la espínela estudiada y seleccionadas de manera aleatoria.

#### **6.4. Medición de la temperatura.**

Las muestras calentamos en el horno convencional a temperatura que nos da el horno a 1400°C. Estos hornos para medir la temperatura tienen los termopar *tipo R* puesto en el horno.

Para medir la temperatura de las muestras calentadas en el horno de microondas utilizaron el termopar tipo K, que tiene la temperatura máxima de utilización hasta 1200°C. Por estas razones cuando la temperatura llegaba al punto cerco de 1200°C se alejaron el termopar de la superficie de la muestra.



# Capítulo 7.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 7.1. Caracterización de materias primas.

Todas las muestras fueron preparadas por la vía de reacciones en fase sólida. Las mezclas se prepararon a partir de los siguientes reactivos: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 7.1.1. El óxido de magnesio.

El óxido de magnesio empleado en este trabajo es de alta pureza, con bajos contenidos de impurezas para evitar la formación de compuestos de bajo punto de fusión durante el servicio y que afectan las propiedades del material (Tabla X).

El MgO antes de ser usado fue calentado a la temperatura de 800°C debido a sus propiedades higroscópicas.

#### 7.1.2. La alúmina.

El polvo de alúmina tenía una pureza de 99.7% en peso con tamaño de granos 0.05 μm.

**Tabla X.**

**Análisis químico del óxido de magnesio utilizado en este trabajo.**

<b>Compuesto</b>	<b>% en peso</b>
$\text{CO}_3^{2-}$	1.5
Cl	0.01
$\text{SO}_4$	0.02
Ba, Sr	0.005
Pb	0.001
K	0.005
Cu	0.001
Na	0.2
Zn	0.0005
Ca	0.02
<b>MgO</b>	<b>98.2</b>

### **7.1.3. El óxido de hierro.**

La composición química el óxido de hierro utilizado en este trabajo se presenta en la Tabla XI.

**Tabla XI.**

**Análisis químico de las impurezas en el óxido de hierro.**

<b>Compuesto</b>	<b>% en peso</b>
$\text{PO}_4^{3-}$	0.01
$\text{SO}_4^{2-}$	0.01
Cu	0.001
Mn	0.05
Zn	<0.01
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>99.9</b>

#### **7.1.4. El carbón.**

Los reactivos  $MgO$  y  $Al_2O_3$  no absorben la energía de microondas a temperaturas inferiores a  $500^{\circ}C$ . Para el pre-calentamiento se utilizaron grafito en polvo.

A temperaturas ordinarias el carbón es inactivo, pero a altas temperaturas puede reaccionar con diferentes metales y no metales. El carbón posee propiedades reductoras que se usan ampliamente en la metalurgia. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó grafito con una pureza de 99% en peso de carbón.

#### **7.2. Preparación de las muestras.**

Las muestras fueron preparadas mezclando los precursores según las proporciones que se indican en la Tabla XII ya sea en un mortero con y sin acetona. Posteriormente, el polvo obtenido se presionaba para formar tabletas con diámetro de 10 mm y espesor de 7 mm aplicando una presión de 4 ton en un crisol con una de presión de 2 ton. La atmósfera en el calentamiento era ambiente.

Para ambos calentamientos cada muestra tenía en total un peso de 7g.

Tabla XII.

Composiciones de muestras utilizadas en la experimentación en el horno convencional y microondas.

Número de muestra	MgO %mol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %mol	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %mol	microondas
1	50	50	0	*
2	20	70	10	
3	10	75	15	
4	10	70	20	
5	30	60	10	
6	20	60	20	
7	49	50	1	*
8	10	60	30	
9	10	45	45	
10	45	50	5	*
11	40	50	10	*
12	10	30	60	
13	10	20	70	
14	15	45	40	
15	15	40	45	
16	20	10	70	
17	20	20	60	
18	20	30	50	
19	20	35	45	
20	20	40	40	
21	20	45	35	
22	20	50	30	
23	20	55	25	
24	25	55	20	
25	35	50	15	*
26	30	55	15	
27	35	53	12	
28	37	50	13	*
29	25	30	25	
30	30	50	20	*
31	30	40	30	
32	30	30	40	
33	41	54	5	
34	25	30	45	
35	30	20	50	
36	30	15	55	
37	30	10	60	

**Tabla XII (Continúa)**

Número de muestra	MgO %mol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %mol	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %mol	microondas
38	42	50	8	*
39	35	40	25	
40	35	30	35	
41	40	40	20	
42	40	30	30	
43	40	20	40	
44	40	10	55	
45	45	45	10	
46	45	40	15	
47	45	30	25	
48	45	20	35	
49	45	15	40	
50	45	10	45	
51	50	10	40	
52	50	20	30	
53	50	30	20	
54	50	40	10	
55	55	42	3	
56	60	30	10	
57	60	20	20	
58	60	10	30	
59	55	3	42	
60	70	10	20	
61	70	20	10	
62	80	15	5	
63	80	10	10	
64	80	5	15	

### **7.3 Sinterización de las muestras.**

Las mezclas fueron calentadas en el horno convencional operando a 1400°C, en tanto que las pruebas con microondas encierran una dificultad mayor, ya que la temperatura es más difícil de medir en estas condiciones además de que fue mayor de 1900°C.

### **7.3.1. Sinterización de la espinela en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando un horno convencional.**

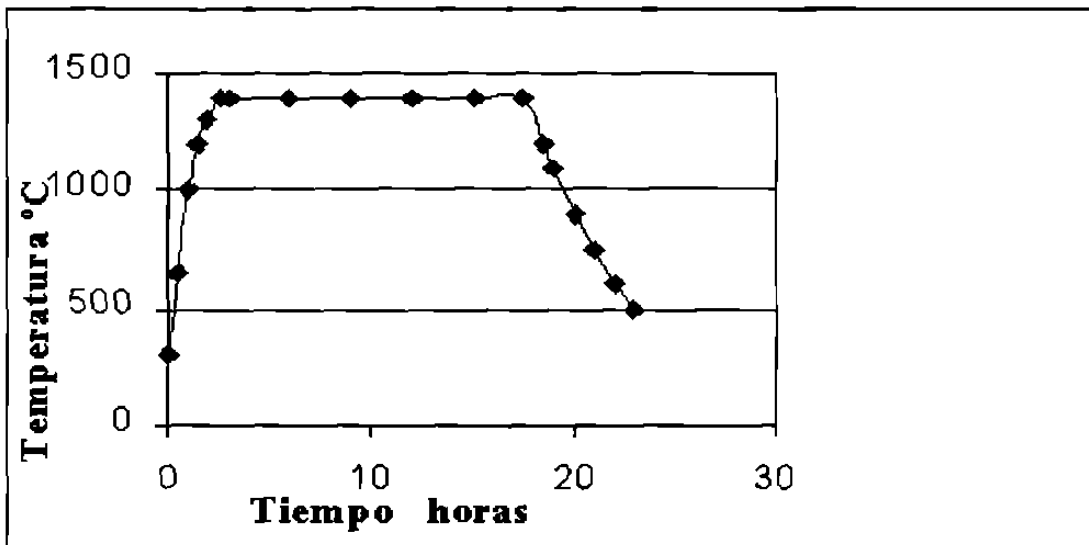
Por las propiedades eléctricas el horno convencional da la temperatura máxima 1500°C. Para evitar que el horno funciona a la temperatura máxima se escogieron una temperatura de 1400 °C. Las mezclas fueran calentadas en un horno convencional a la temperatura de 1400°C durante 15 horas, después, las muestras se dejaban enfriar. La gráfica del calentamiento y el enfriamiento se muestra en la Fig.18.

Para los crisoles de este trabajo se usaron las siguientes reglas:

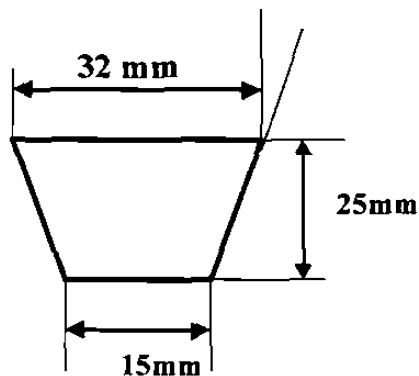
- el material que va a cristalizar no debe reaccionar con el crisol
- el crisol no debe cambiar sus propiedades y debe soportar temperaturas más altas que las usadas en el calentamiento de la muestra
- la conducción de calor del crisol debe de ser alta pero no debe exceder la conducción del calor del material obtenido
- el crisol debe de ser de alta pureza

Durante los experimentos se utilizaron los crisoles de alta alúmina como se muestra en la Fig.19.

Los crisoles de alta alúmina pueden ser utilizarse hasta temperaturas entre 1850-1950°C sin ningún problema.



**Fig.18. Curva de calentamiento y enfriamiento de las muestras en el horno convencional,**



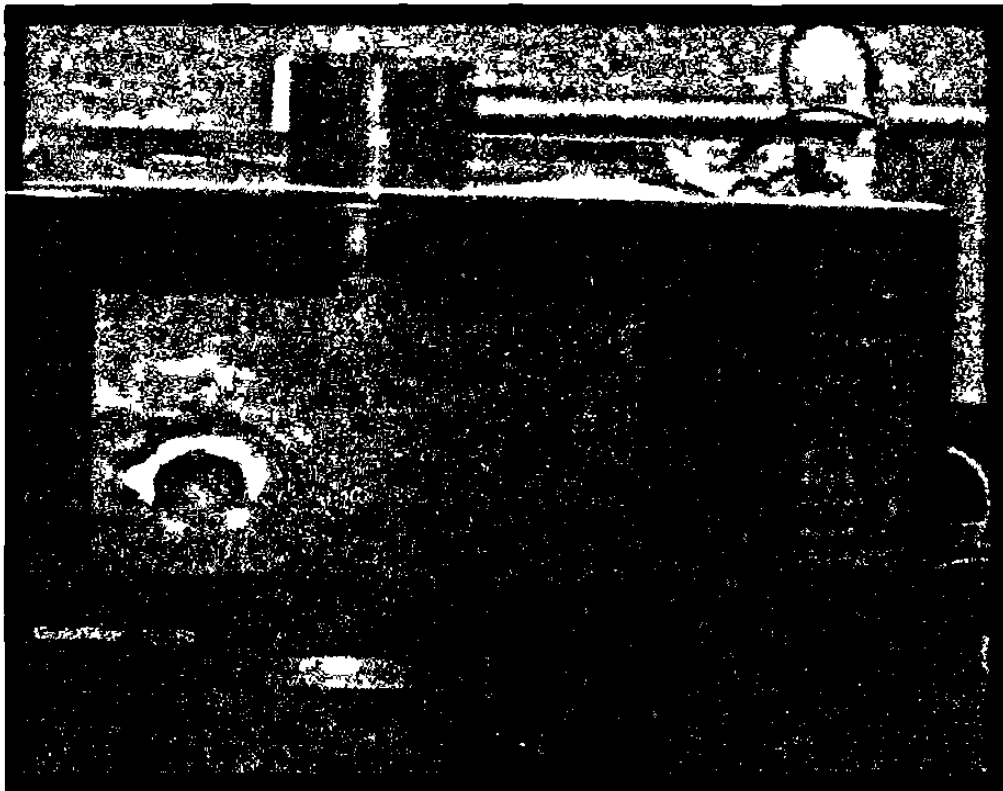
**Fig.19. Esquema del crisol utilizado en la sinterización del espinel en el horno convencional.**

### **7.3.2. Sinterización de la espinela en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando el horno de microondas.**

Para llevar a cabo los experimentos, se utilizaron un horno de microondas tipo doméstico con una potencia del trabajo 800 W y frecuencia de 2.45 GHz.

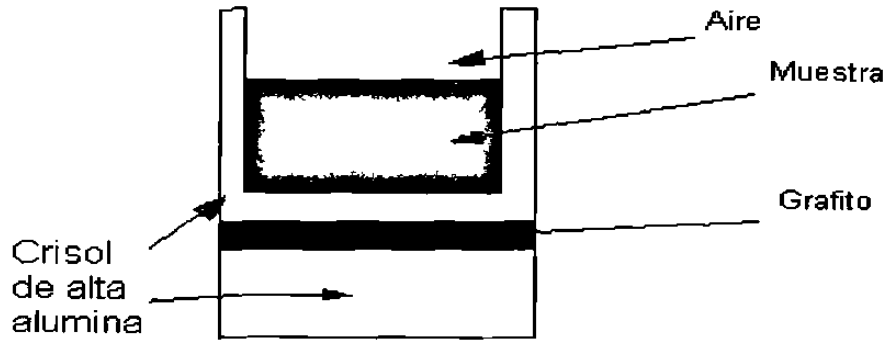
El tiempo de calentamiento en el horno de microondas fue de 30 minutos, después de lo cual la mezcla se dejaba enfriarse sola (Fig.20).

Los reactivos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no absorben la energía de microondas a temperaturas inferiores a 500°C. De acuerdo a lo descrito en [21] las pruebas se llevaron a cabo colocando la mezcla de reactivos sobre un lecho de grafito en un crisol. En nuestro trabajo el grafito se colocó fuera del crisol, como se muestra en la Fig.21 para evitar que el éste reaccione con el óxido de hierro.



**Fig. 20. Aspecto de la muestra dentro del horno de microondas durante su procesamiento.**





**Fig.21. Esquema del crisol utilizado en la sinterización en el horno de microondas.**

Las muestras se caracterizaron usando: difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (MEB), y microscopía de fuerza atómica (MFA).

## Capítulo 8.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **8.1. Análisis de la espinela sinterizada en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dentro de un horno convencional.**

Primero calentamos varias muestras con la misma composición 50% molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 50% molar de MgO a diferentes tiempos, como fue dicho antes, a la temperatura 1400 °C. Las muestras calentadas por diferentes tiempos se analizaron por la difracción de rayos-X. Las fases obtenidas se presentan en la Tabla XIII Como se muestran los resultados dados en esta tabla a partir de un calentamiento de 15 horas se obtienen cantidades importantes de espinela (Fig.22). Por esto se escogió un tiempo de calentamiento de 15 horas para la producción de la espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabla XIII.

Análisis de difracción de rayos-X de las muestras con la composición 50%mol MgO - 50%mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes tiempos.

Tiempo de calentamiento, horas	Fases presentes %
3	MgO 40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 30
6	MgO 34 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 40
10	MgO 32 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 43
15	MgO 28 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 48
50	MgO 24 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 54

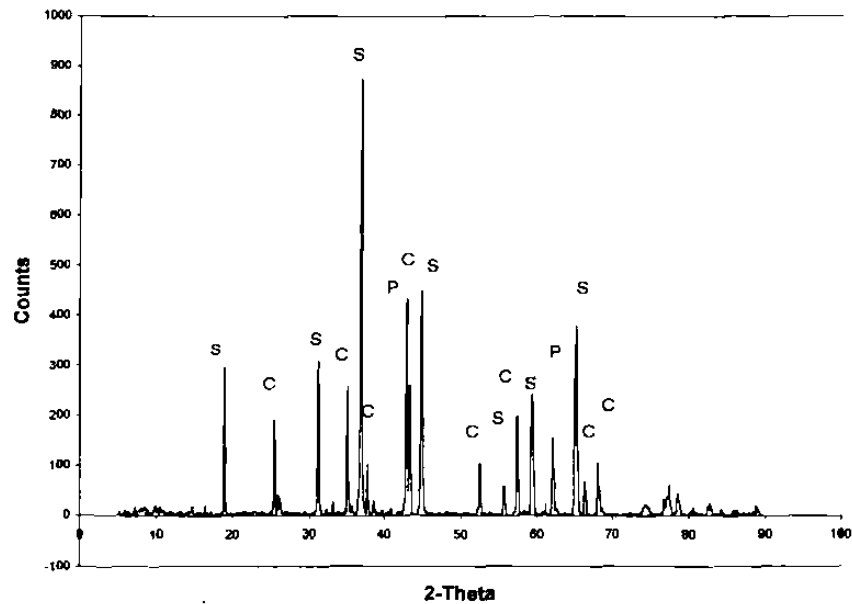


Fig.22. Difractograma de la muestra número 1 calentada durante 15 horas:

S picos de espinela; C picos de corundum; P picos de periclasa.

### 8.1.1. Difractometría de Rayos-X.

Mediante difracción de rayos-X se detectaron las fases presentes en las muestras con porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 3 -15 mol% (Tabla XIV.).

Tabla XIV.

#### Las fases presentes en el sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %mol	1	3	5	8	10	15	20	25
MgO	18	14	11	7	5	0	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22	18	13	9	7	0	0	0
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	59	64	67	61	57	39	0	0
$\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$	0	0	0	23	30	43	86	63
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	0	0	0	0	0	12	14	22
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0	0	15

Sobre la base de equilibrio termodinámico se calcularon las cantidades de espinela que pueden formarse en el sistema magnesia-alúmina-hematita. Aunque se esperaba que al aumentar la temperatura la tendencia termodinámica es de reducir la cantidad de espinela (Fig.23).

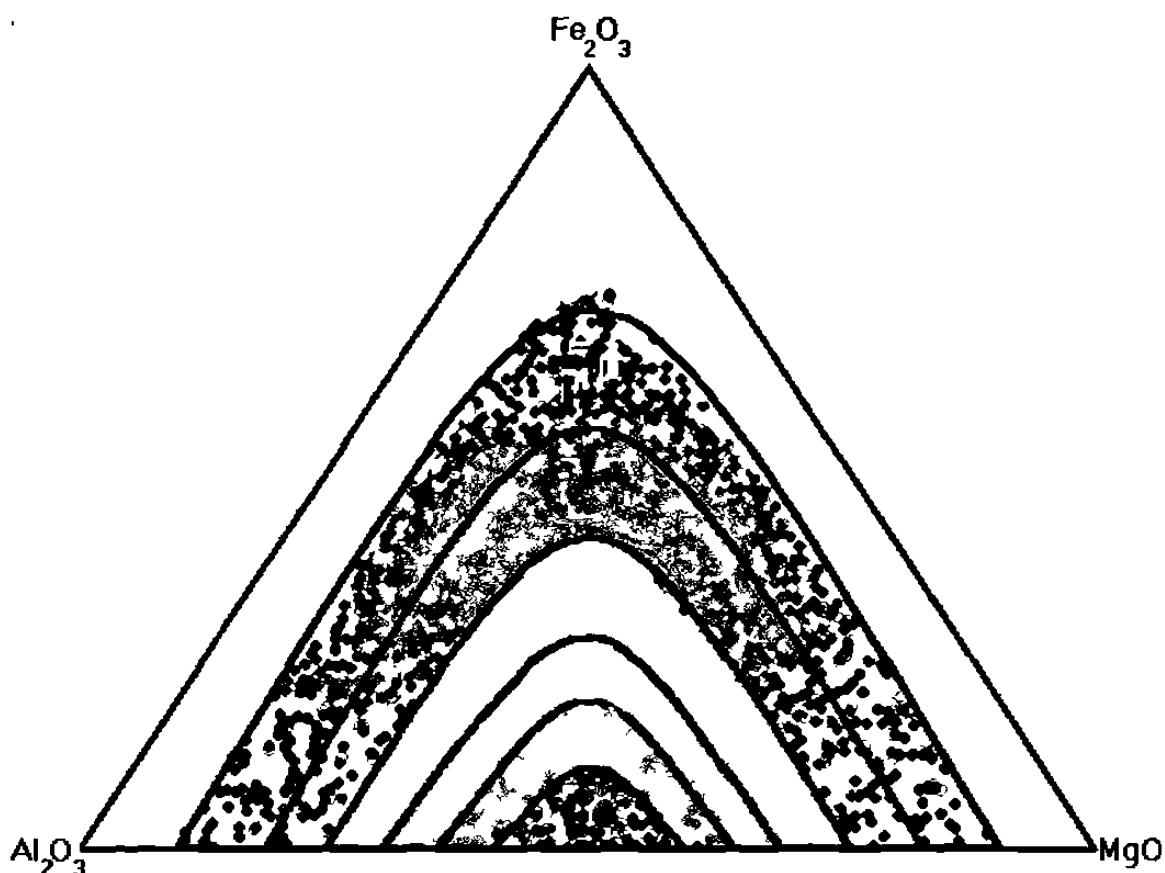


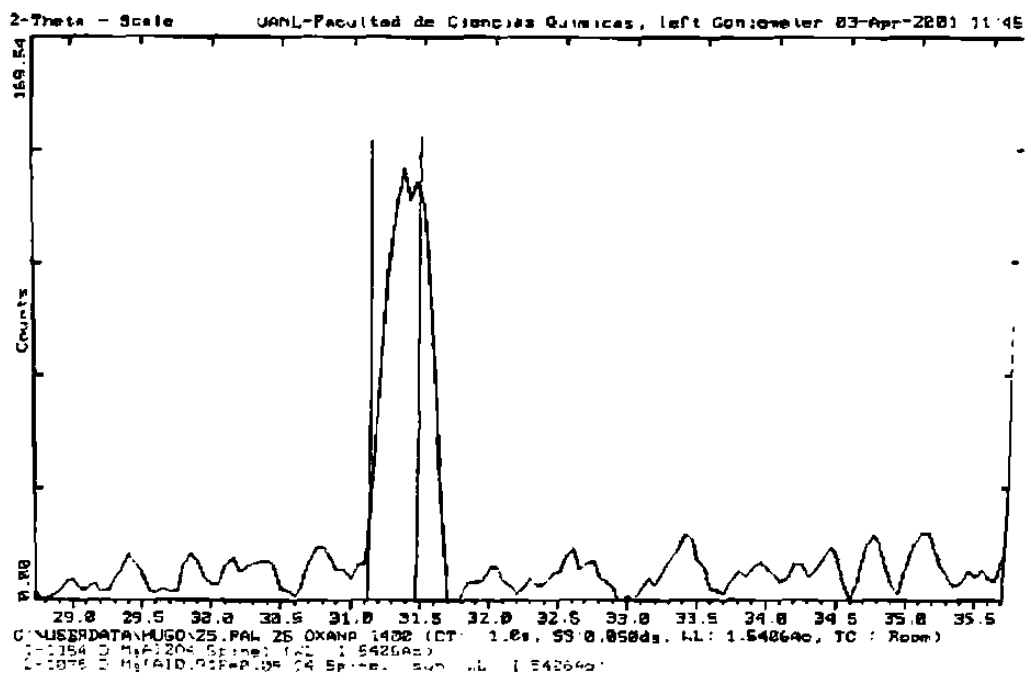
Fig.23. Diagrama termodinámico del sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para la temperatura  $1400^\circ\text{C}$ , donde porcentaje de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  es:

■  $> 60\%$ , ■  $50\text{-}60\%$ , ■  $40\text{-}50\%$ , ■  $30\text{-}40\%$ , ■  $20\text{-}30\%$ , ■  $10\text{-}20\%$ ,  
 □  $< 10\%$

Se encontró que en la zona 1-8 % molar de hematita aumenta presencia de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Los resultados están de acuerdo con el diagrama termodinámica de sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por que para obtener la espinela los enlaces de los óxidos deben de estar rotos para que los átomos se migran, tal ves en las distancias considerables (en la escala atómica). Tales iones como  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son normalmente examinados como atrapados en sus sitios apropiados de la celda y es difícil para ellos brincar a los sitios vacíos. Solamente a temperaturas muy altas

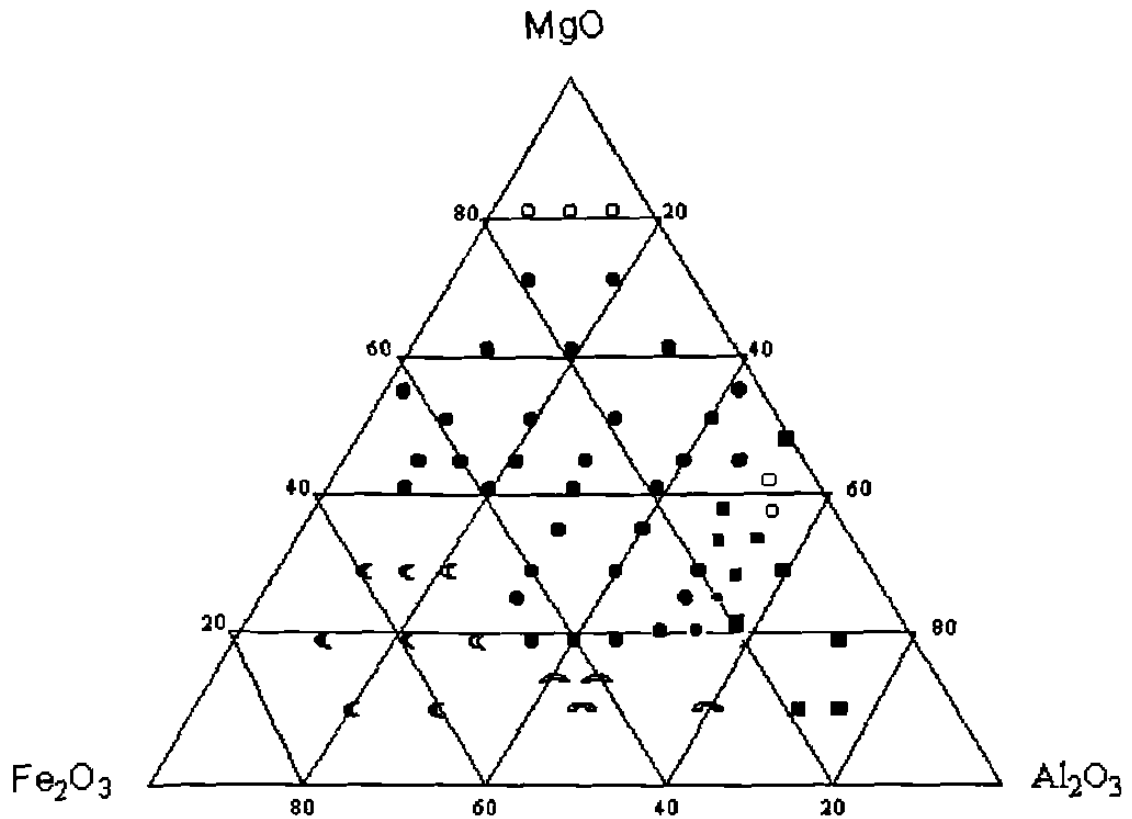
tales iones tienen suficiente energía térmica que les permite a veces salir de los sitios normales y difundir a través de los cristales. Para obtener suficiente energía deben aumentar la temperatura o buscar los elementos que pueden ayudar a calentar a los óxidos a temperaturas bajas. En nuestro caso la hematita es ayudante para obtener la espinela a temperaturas bajas.

En las muestras con 8 -15 %mol de hematita obtuvimos dos tipos de espinela ver la Fig.24, a diferencia de lo reportado por Kwestroo [68], que habla solamente de una espinela sin especificar cual tipo en particular.



**Fig.24. Difractograma de la muestra con 15 mol% hematita**

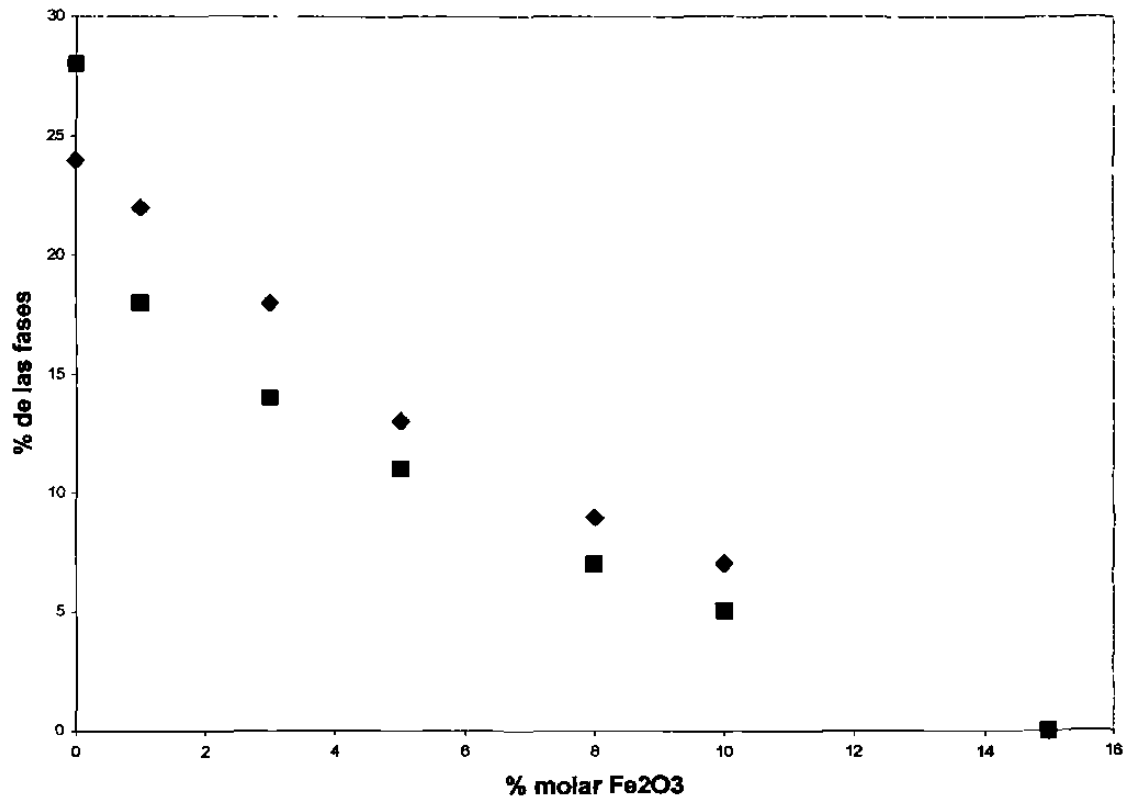
Con los resultados de las pruebas se construyó el diagrama ternario de sistema  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  a temperatura de  $1400^{\circ}C$  durante 15 horas que se muestra en la Fig.25.



**Fig.25. Diagrama de fases en el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1400^\circ\text{C}$  durante 15 horas.**

- 2-1075  $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$ , 1-1154  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 1-1120  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$
- - 2-1075  $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$
- - 2-1075  $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$ , 5-0672  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
- - 45-0946  $\text{MgO}$ , 21-0540  $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$
- - 2-1075  $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$ , 3-0901  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
- - 2-1075  $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$ , 1-1154  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
- - 46-1212  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21-1152  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 45-0946  $\text{MgO}$
- ⊂ - 21-0540  $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$
- ⊂ - 13-0534  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 21-0540  $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$
- ⊂ - 21-0540  $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ , 11-0009  $\text{MgFeAlO}_4$
- ⊂ - 13-0534  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 34-0192  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , 1-1154  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

En esta diagrama hay una zona entre 1 mol% y 15 mol%, que tiene diferentes tipos de espinela (Fig.24 y Fig.27), más adelante se analiza en detalle esta zona. En la Fig.26 se muestra la dependencia entre las fases MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al porcentaje molar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig.26. Dependencia entre las fases presentes con respecto al %mol del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**(■ MgO periclase, ■ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corundum).**

Como puede ver en la Fig.27 en la zona 8-15 mol% disminuye la fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y aumenta la fase Mg(Al<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub> O<sub>4</sub>. Significa que en esta zona el hierro empieza entrar en la estructura.



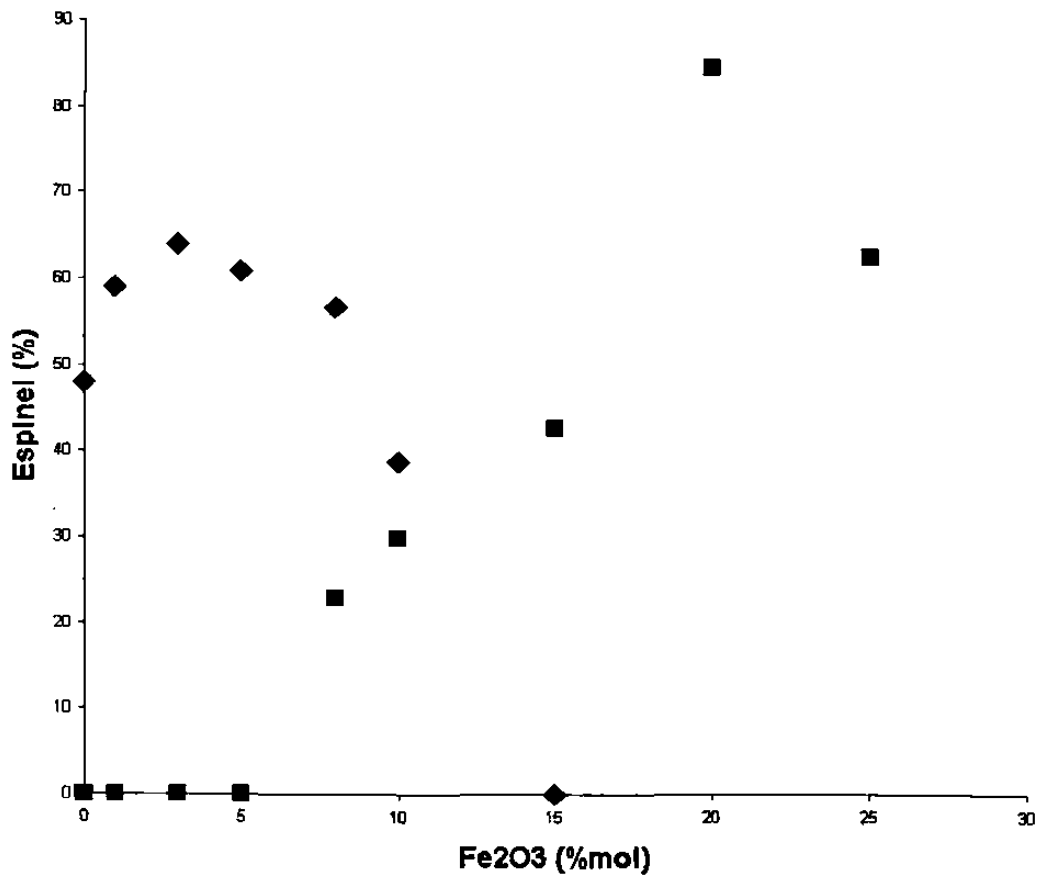


Fig.27. Dependencia de la composición de la espinela con %mol de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
 ◆ - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ - Mg(Al<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, △ - MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Como se ha mencionado en capítulo 4 el parámetro de la red para la espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puede variar por el parámetro de oxígeno que puede ser diferente para las espinelas tipo 2-3 de 0.381 hasta 0.391. Este cambio provoca que la celda elemental de la espinela puede variar desde 8.086 hasta 8.030Å. Como ha mencionado en el capítulo 4 en la Tabla VIII para la espinela del tipo 2-3 fue calculada la corrección del parámetro de la celda elemental que puede estar hasta 1%. En los bases de datos de un difractómetro existen diferentes parámetros de la celda elemental de la espinela (Tabla XV).

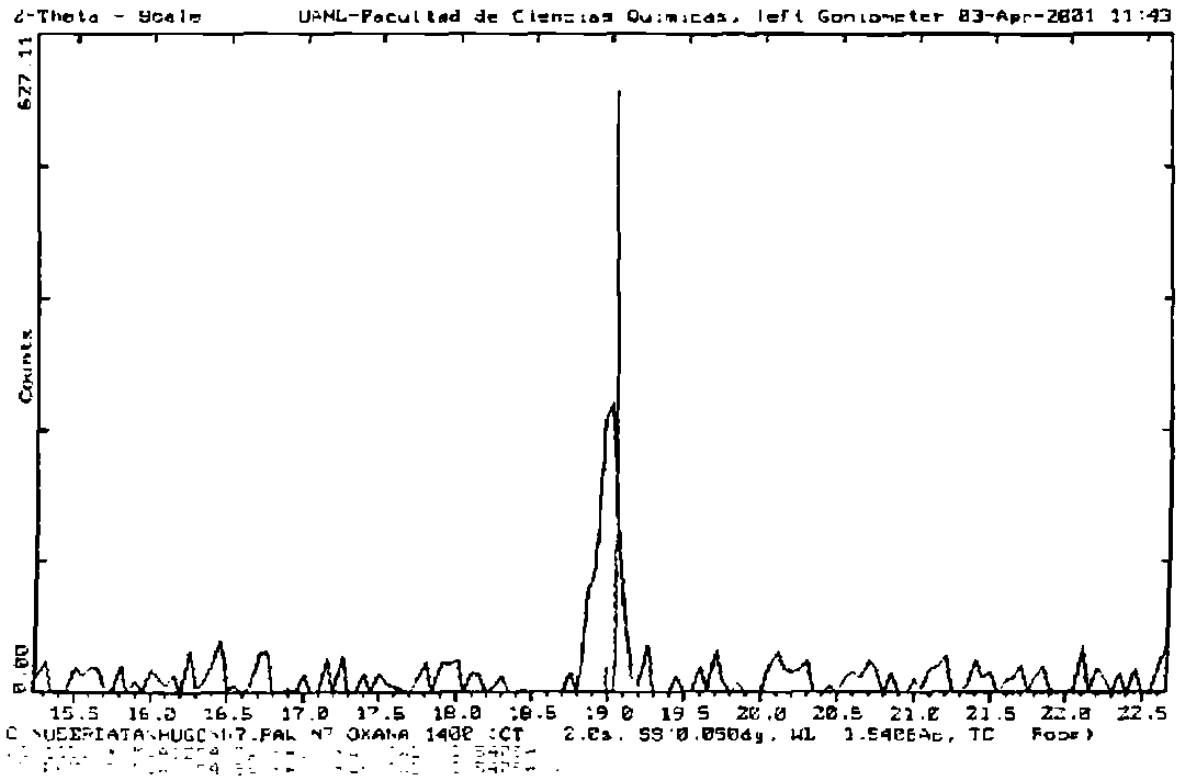
**Tabla XV.**  
**Los parámetros de las celdas de espinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

Número (base de datos)	Material	Parámetro de la celda	Simetría	2θ	I %	h k l
2-1086	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.086	Fd $\bar{3}$ m	19.195	80	111
				37.280	100	311
				60.024	80	511
				65.701	100	440
5-0672	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.080	Fd $\bar{3}$ m	18.988	4	111
				36.867	100	311
				44.808	58	400
				65.236	58	440
3-0901	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.070	Fd $\bar{3}$ m	18.947	50	111
				36.962	100	311
				44.832	80	400
				65.185	100	440
1-1154	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.030	Fd $\bar{3}$ m	19.279	60	111
				36.962	100	311
				45.067	80	400
				65.701	90	440
21-1152	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.0831	Fd $\bar{3}$ m	19.028	35	111
				36.649	100	311
				44.832	65	400
				65.185	55	440

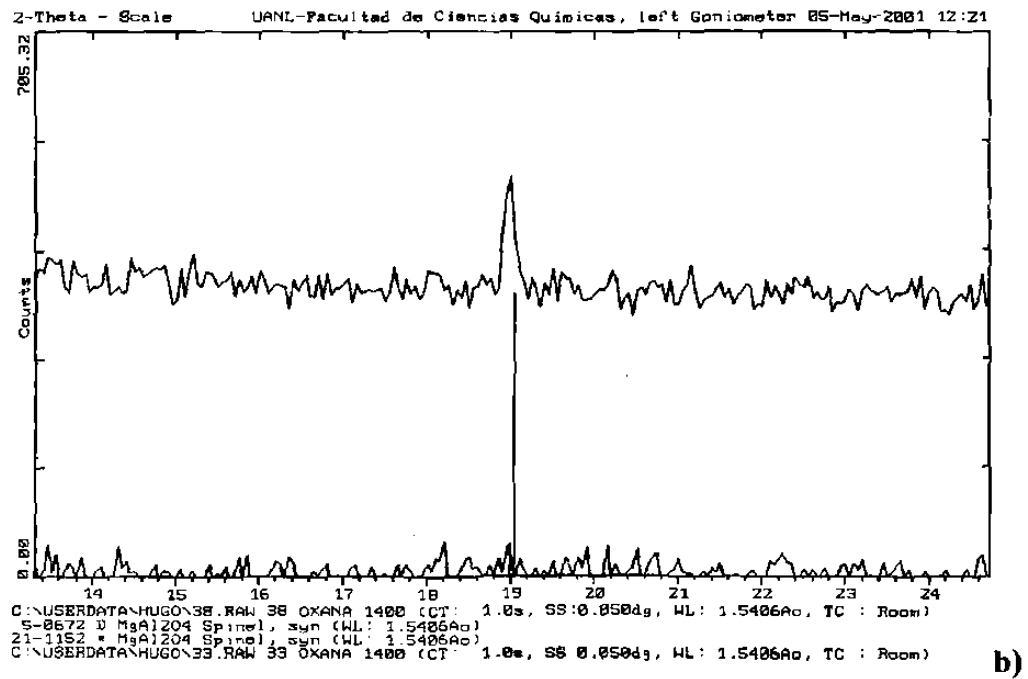
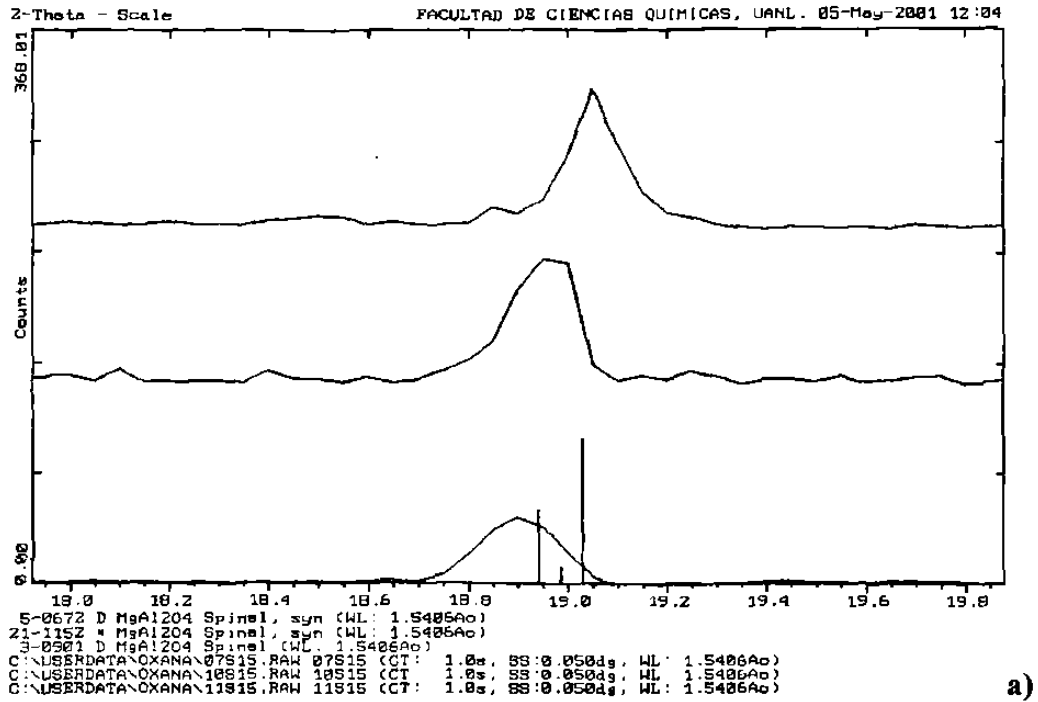
En este trabajo se encontró que la espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, producida en presencia de concentraciones altas de hematita, cambia su parámetro de celda desde 8.0831 a 8.080Å, luego 8.070Å y al final llega a 8.030 Å, lo que produce un desplazamiento de los picos de difracción. También se encontró que la intensidad de los picos variaba.

Por ejemplo el plano (111), localizado a  $19.028^\circ$  ( $2\theta$ ) (Fig.28) que tenía la intensidad relativa de 80% cambia a una intensidad de 4% y su posición a  $18.988^\circ$  Fig.29(b).

Cuando el parámetro de la celda es de 8.07, el plano (111) tiene una intensidad de 50% y el pico se localiza en el ángulo  $18.947^\circ$  Fig.29(a). Al aumentar la hematita hasta 15%mol el parámetro de la celda del espinel disminuye hasta  $8.030 \text{ \AA}$  (Fig.24).



**Fig.28. Difractograma del pico (111) en la posición  $19.028^\circ$  con 1%mol de hematita.**



**Fig.29. Difractogramas del pico (111) para los diferentes parámetros de las celdas de la espinela sinterizadas en el horno convencional a temperatura 1400°C:**

**(a) muestra con ---1%mol,---5%mol y ---10%mol de hematita; (b) ---con 5%mol y --- 8%mol de hematita.**

Como la intensidad de los picos está relacionada con el factor de estructura el cual es determinado por la disposición de los átomos en la celda, el cambio del parámetro del oxígeno cambia el tamaño de los sitios tetraédricos y octaédricos. Así, la oportunidad de los cationes de ocupar aquellos lugares que cambian el parámetro del orden ( $\delta$ ) de espinela y la posición de cada ión, provoca el cambio en la intensidad de los picos.

Esto se explica también por la compresión más elevada de los aniones con respecto a los cationes. Cuando la proporción  $r_+/r_-$  logra el valor crítico, de acuerdo con las reglas de Goldshmit-Magnus tiene lugar la transición automorfoftrópica, o sea el cambio de las transiciones termodinámicas que mueve el cristal de un lugar a otro en la serie morfoftrópica.

En la cadena Al-O-Mg el ión del oxígeno inevitablemente se polariza y su capa electrónica no es esférica. Si al sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se le añade Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, su estructura electrónica cambia de la siguiente manera: los cationes en el cristal de espinela se introducen en el centro del potencial negativo creados por los otros iones de la estructura. El anión (oxígeno) ocupa a su vez el centro del potencial positivo. Debido a esto, los electrones del catión son empujados hacia afuera del campo eléctrico, con lo que disminuyen su energía. En cambio los electrones del anión, entran al campo. Esto significa que el catión en el cristal va aumentar en tamaño con respecto al estado libre, en cambio el anión va a disminuir su tamaño.

Como el parámetro del oxígeno "u" en el cristal de la espinela varía, el parámetro de la celda puede variar hasta 1% (Tabla VIII). En nuestro caso el parámetro de la celda cambia hasta 0.6%.

Evidentemente, en condiciones termodinámicas dadas (con presencia del óxido de hierro), la modificación polimórfica de una sustancia que tiene la energía libre de Gibbs

mínima, es la más estable. En algunas otras condiciones, dos modificaciones polimórficas están en un equilibrio con cada una, si sus energías libres son iguales:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P) \quad (9)$$

Para presiones cercanas a la normal atmosférica, se puede aceptar que no hay cambio de la energía debido al cambio de volumen. En este caso, la condición del equilibrio es la igualdad de las energías libres de Helmholtz:

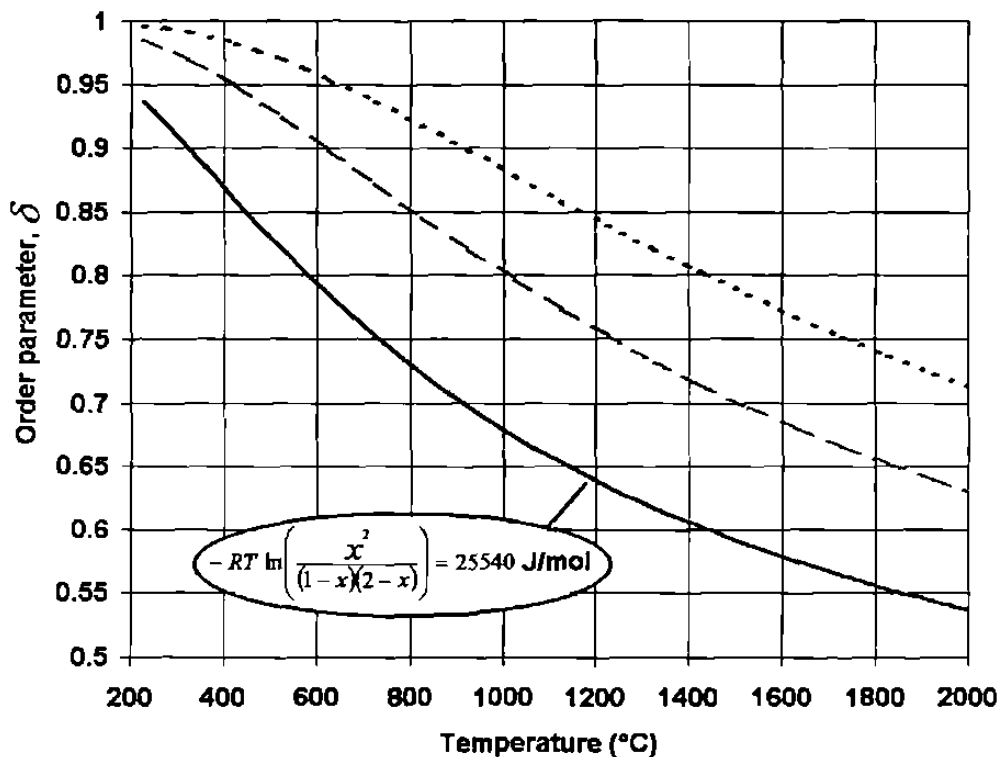
$$F_1(T) = F_2(T) \quad (10)$$

$$E_1 - TS_1 = E_2 - TS_2 \quad \text{o} \quad \Delta E - T\Delta S = 0 \quad (11)$$

donde  $E$  es la energía interna,  $S$  es la entropía del cristal. A la temperatura de cero absoluto, la forma polimórfica con la energía interna mínima es estable. Al aumentar la temperatura, la modificación con entropía más alta puede tornarse más estable. Este hecho tiene lugar a la temperatura de transición  $T_{tr}$ , cuando

$$\Delta E = (E_2 - E_1)_{tr} = T_{tr}(S_2 - S_1) = T_{tr}\Delta S_{tr} \quad (12)$$

Por lo tanto, para todas las transformaciones que se llevan a cabo al aumentar la temperatura,  $\Delta S$  y  $\Delta E$  tienen magnitudes positivas. En otras palabras, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, las transformaciones de fases al aumentar la temperatura deben ser acompañadas por la absorción de calor. Eso significa que la reconstrucción estructural admite oscilaciones de calor en los átomos con más alta energía cuando las distorsiones de los enlaces son menores. La compresión lleva a una mayor coordinación en la primera o alejada de esfera de coordinación. El descenso de la entropía está relacionado con la disminución del volumen (reducción de libertad de los átomos a oscilar) y parcialmente con el aumento del grado de ordenación estructural.



**Fig.30. El gráfico de distribución catiónica de la espinela libre de hierro con respecto a la temperatura.**

La distribución catiónica de la Fig.30 corresponde al espinel libre de hierro. La Fig.30 muestra el gráfico de  $\delta$  (la curva inferior) con respecto a la temperatura. Como  $\delta \neq 1$  la espinela no es normal (para la espinela normal  $\delta = 1$ ). El parámetro de la celda para la espinela es de 8.08 Å. Se encontró que la espinela normal no se produce cuando la hematita se encuentra en pequeñas cantidades en la mezcla ( hasta 8% mol). Pero cuando la concentración de hematita aumenta, esta espinela “normal” se forma en mayor cantidad. El hierro provoca que la temperatura aparente sea más baja cuando la hematita es parte del sistema. Esto es razonable porque los puntos de fusión de los compuestos de hierro son

más bajos. El efecto global esta representado por la constante (25540 J/mol) que está relacionada con la energía para el proceso de difusión.

De acuerdo con esta explicación, más hierro significa que la difusión se hace más difícil para el aluminio. En la Fig.30 hay otras dos curvas, calculadas a partir de la misma ecuación, pero considerando 1.5 y 2 (la curva superior) veces el valor de la energía (38310 y 51080 J/mol). Los gráficos se mueven en tal forma que el parámetro de orden es el mismo a temperaturas altas cuando el hierro está presente y la espinela obtenida tiene un parámetro 8.030Å y las intensidades relativas de los picos corresponden a una espinela normal.

### **8.1.2. Morfología de las muestras observadas mediante MEB y MFA.**

Para estudiar la estructura de la superficie de la espinela obtenida, de la cual depende la cinética superficial de cristalización (mecanismo de crecimiento), se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido( MEB) y la microscopía de fuerza atómica (MFA).

Los estudios están de acuerdo con la teoría cuantitativa de las formas de equilibrio de los cristales del Gibbs y Wulf. La estructura de la superficie de espinela se determina por la naturaleza del cristal y las condiciones de su crecimiento. En primer lugar se toma en cuenta el grado de desviación del equilibrio y la temperatura.

Como se sabe, el cristal debe tener la forma que corresponde al mínimo de la suma de la energía superficial a volumen constante:

$$\sum \sigma_i S_i = \min, \quad V = \text{const} \quad (13)$$

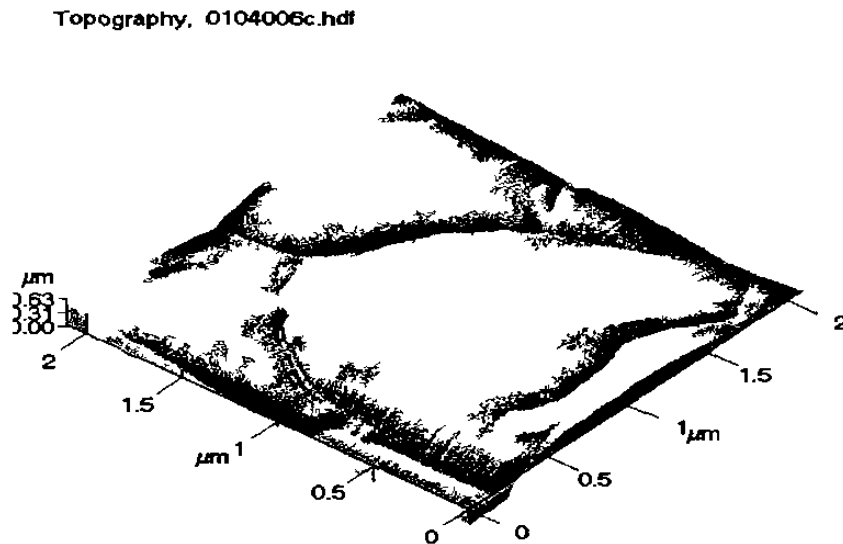


donde  $\sigma_i$  es la energía superficial.

Para la liberación de la energía superficial del cristal no es necesario en principio superar la barrera energética, para que en adelante el proceso pueda seguir solo utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La energía proporcionada mediante calor contribuye a la remoción de los iones, que ocupan lugares en forma incorrecta. Luego los iones se reúnen espontáneamente en los lugares que son energéticamente más apropiados en la superficie cristalina. Esto está en acuerdo con la teoría que dice que los diferentes planos en el cristal, deben de tener una forma tal que la energía superficial  $\sigma$  sea mínima.

La Fig.31 muestra que los cristales en que las muestras obtenidas en presencia de hematita tienen una estructura celular.



**Fig.31. Imagen 3D de superficie de la muestra con 10 % molar de hematita sinterizada en el horno convencional barrido de  $2.1 \times 2.1 \mu\text{m}$ .**

### 8.1.3. Grado de sinterización.

Con el aumento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existe un aumento en la sinterización (Fig.32. a-d).

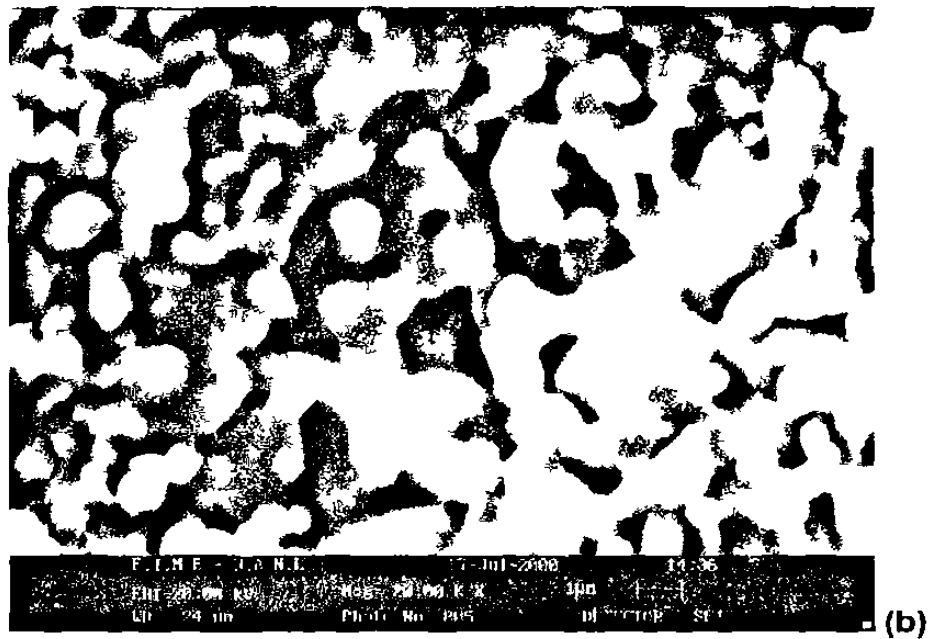
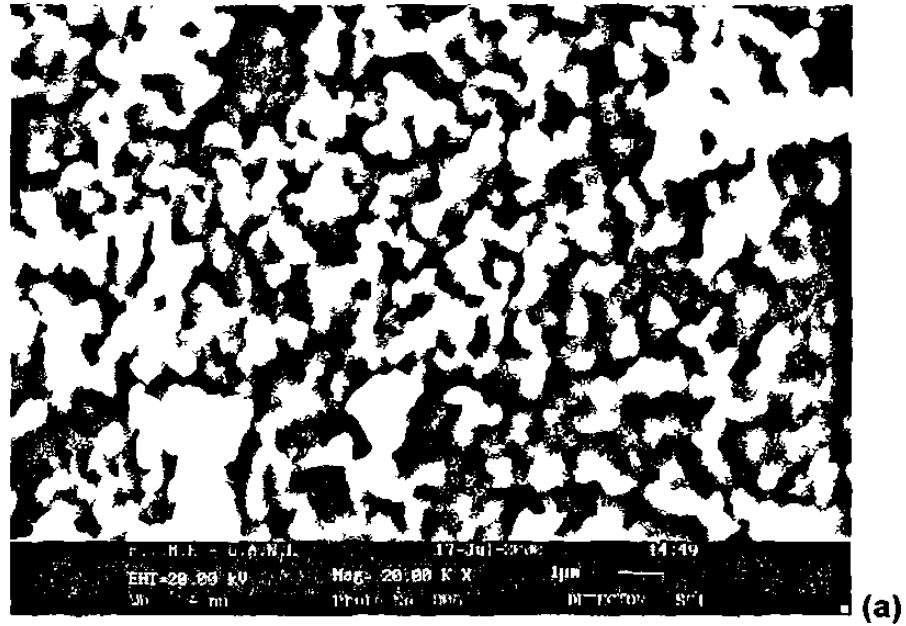
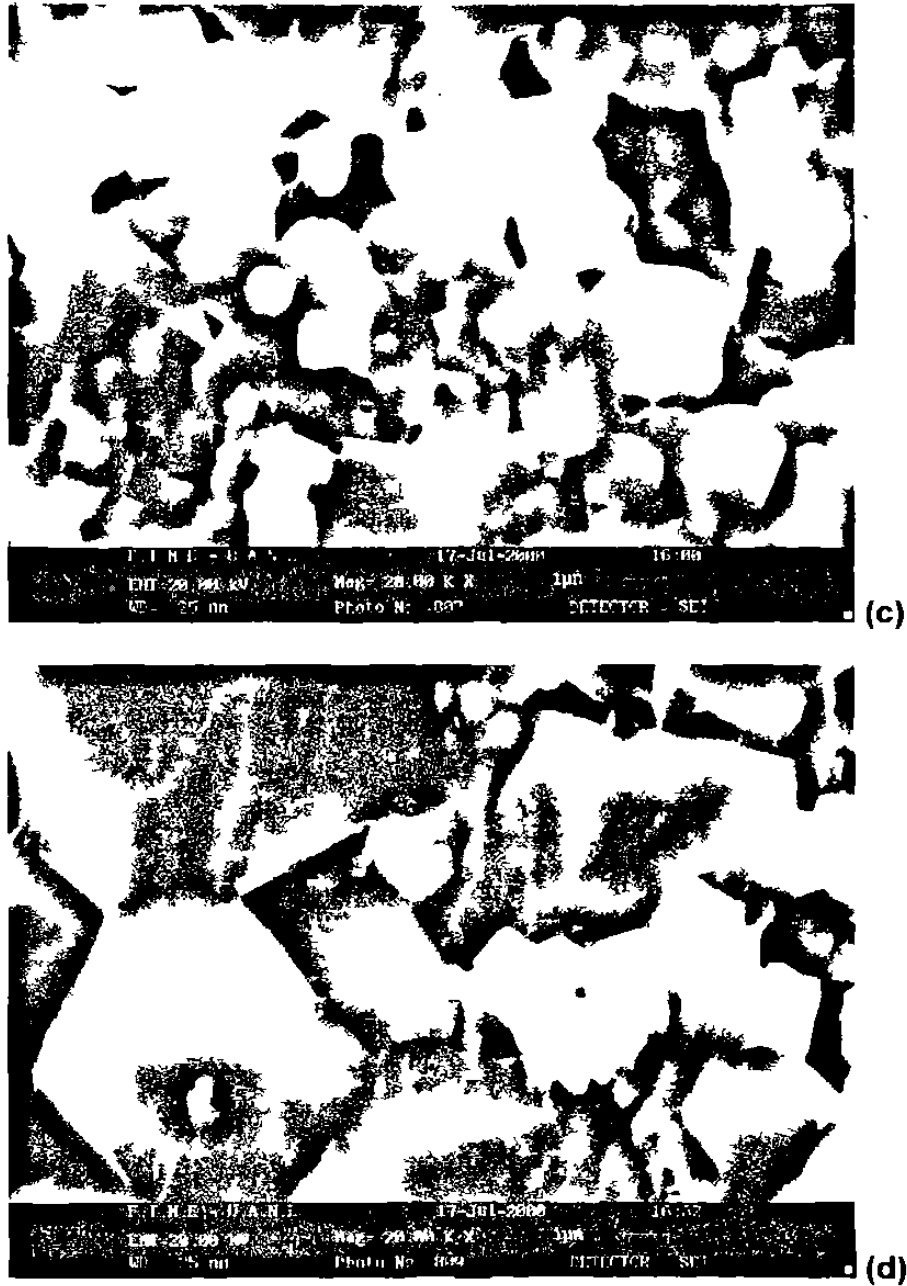


Fig.32. Imágenes de las muestras con (a) 0%mol de hematita; (b) 5%mol hechas mediante de MEB a 20000 X.



**Fig.32. Imágenes de las muestras con (c) 10%mol ; (d) 15%mol de hematita hechas mediante MED a 20000X.**

Como se puede ver los tamaños de granos con el aumentación del hierro aumentan. Por la MFA medimos el tamaño de granos que dependiendo de la presencia hematita varia de  $0.60\mu\text{m}$  para 1% molar de hematita hasta  $8\mu\text{m}$  para 15% molar de hematita.

#### 8.1.4. Mecanismo de crecimiento.

Con concentraciones entre 10%mol hasta 20%mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se tiene una estructura en la superficie con escalones como se observa en las Fig.33 y Fig34.

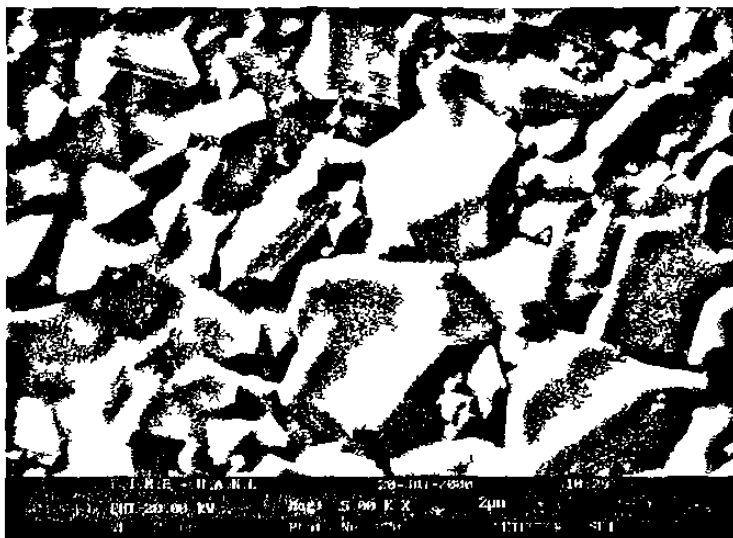


Fig.33. Imagen de MEB a 5000X de una muestra con 20 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sinterizada en el horno convencional.

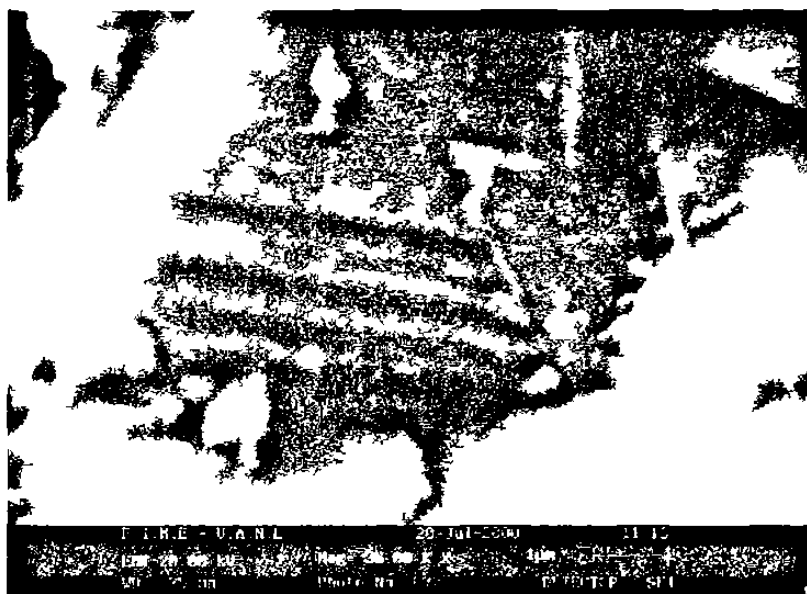


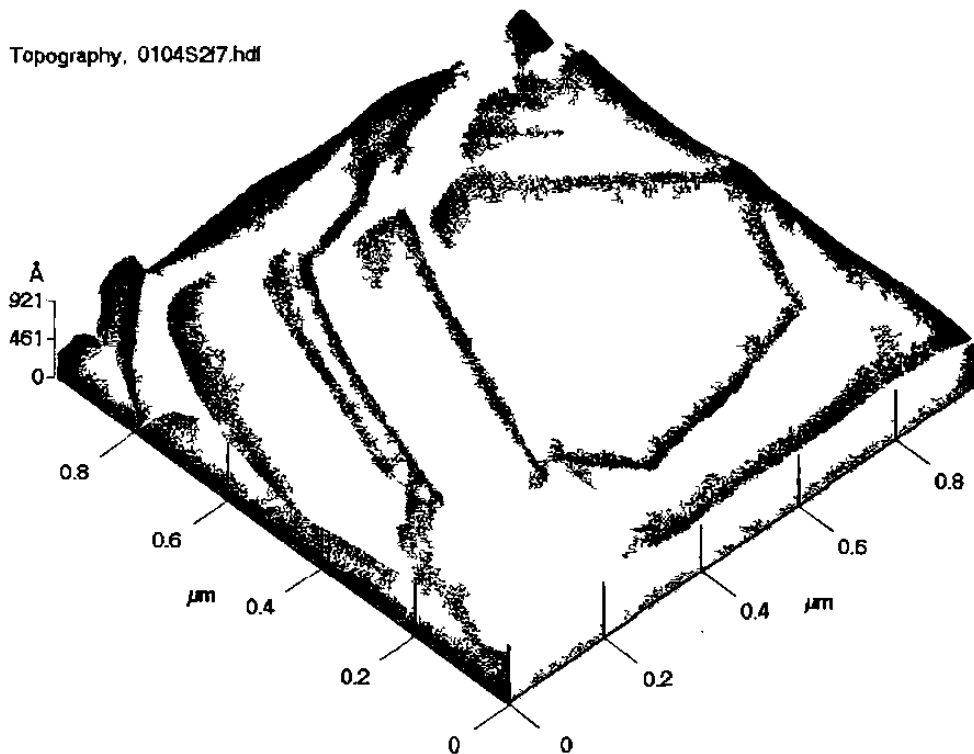
Fig.34. Imagen de MEB a 35000X de una superficie de la muestra con 20%mol de hematita

Como se ve en las Fig 34 y 35 el crecimiento del cristal sigue el proceso normal de formación de capas atómicas unas sobre otras.

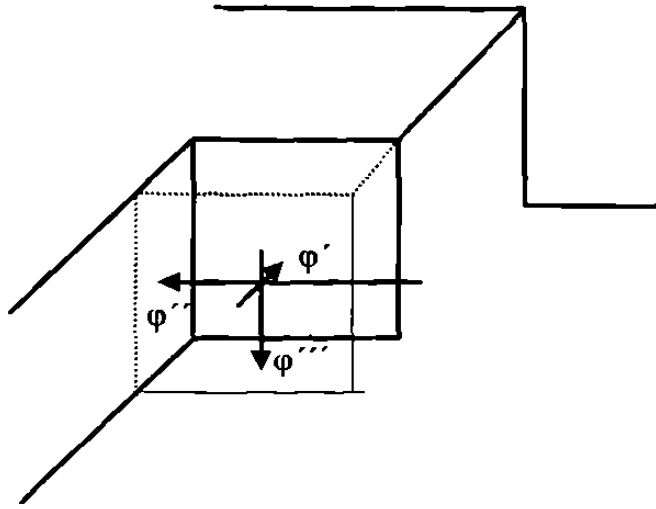
Como se puede ver en la imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica Fig.35 el cristal crece mediante los pasos repetidos caracterizados por la energía de la unión del escalón  $\phi$  que puede dividirse en tres partes,  $\phi'$ ,  $\phi''$ ,  $\phi'''$ . Así, para un escalón de la superficie (Fig.36)

$$\phi = \phi' + \phi'' + \phi''' \quad (14)$$

Las energías  $\phi'$  y  $\phi''$  están en el plano que es perpendicular a la dirección del crecimiento. La energía  $\phi'''$  tiene un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a la superficie dada.



**Fig.35. Imagen de MFA barrido  $1 \times 1 \mu\text{m}$  del crecimiento de un cristal mediante pasos repetidos en la muestra con 5% molar de hematita.**



**Fig.36. Tres componentes de la energía del escalón.**

Cuando un solo ión empieza ha acumularse en la superficie aparece una energía  $\phi'''$ . Cuando se forma una nueva serie de partículas, ubicada cerca de la serie ya terminada, se produce  $\phi''' + \phi''$ .

Para comprender cuales planos van a crecer en la espinela dada se calculan las energías de la unión ( Tabla XVI)

**Tabla XVI.**

**Energías de unión calculadas para la espinela.**

energía	plano	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$
$\phi''''$	100	1	4	4
$\phi''''$	110	2	5	2
$\phi''''$	111	3	3	4

El inicio del crecimiento de la nueva capa de la espinela para los planos (100) y (110) se debe a  $\phi''''$ .

Ya que  $\varphi'''(100) = 1/4/4$ , y  $\varphi'''(110) = 2/5/2$ , la reunión de los átomos en el plano (110) es más fácil que en el plano (100). Los descansos entre los períodos de crecimiento rápido tangencial al plano (110) son considerablemente más cortos que en el crecimiento del plano (100). Después de la reunión del primer átomo con la superficie de la capa atómica, ésta sigue creciendo hasta quedar completamente conformada.

Los resultados mostraron que solamente los planos del cubo(100) tienen la superficie completamente lisa. Los planos del rombododecaédro (110) y octaédro (111) consisten en superficies con micro-escalones y pirámides trigonales, cuyos planos se representan por los planos del cubo.

En el proceso de crecimiento de la espinela los iones se añaden de preferencia en los vértices del cubo, luego en las aristas y solamente en casos excepcionales a la mitad del plano (100). Esto significa que el crecimiento de los planos del octaédro y rombododecaédro no se relaciona con la formación de los núcleos, a diferencia de los planos del cubo. Los planos del rombododecaédro crecen por la adición de capas. Los planos del octaédro crecen por la adición de iones separados.

Las fuerzas de unión disminuyen al aumentar la distancia de separación entre los centros de los átomos.

Si la distancia con respecto a los vecinos cercanos es  $r_1$ , y con respecto a los vecinos más distantes es  $r_2$ , y así sucesivamente, entonces

$$\alpha = \varphi_2 / \varphi_1 = r_1^6 / r_2^6 = 1/8 \quad (15)$$

$$\beta = \varphi_3 / \varphi_1 = r_3^6 / r_2^6 = 1/27, \quad (16)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  son las razones de las fuerzas de los enlaces. El trabajo total es,

$$\varphi = (n_1 + \alpha n_2 + \beta n_3), \quad (17)$$

donde  $n_1$  es el numero de los vecinos más cercanos,  $n_2$  los segundos vecinos más cercanos y  $n_3$  los terceros.

Calculando para los planos de la espineña el trabajo para la separación de los átomos desde el plano del cristal por el método de Cossel se encuentra, que es más fuerte la unión en el plano (111) y más débil en el plano (100).

Utilizando el teorema del Wulf podemos calcular el trabajo para la separación a partir de la energía superficial.

$$\sigma_{hkl} = \varphi_{hkl} / 2F_{hkl}, \quad (18)$$

donde  $\varphi_{hkl}$  - es el trabajo para la separación de una partícula o una serie de partículas,

$F_{hkl}$  en nuestro caso es el parámetro de la celda elemental.

Si las condiciones son que  $\varphi_1 > 0$ ;  $\varphi_2, \varphi_3 = 0$ , obtenemos que,

$$\sigma_{100} = 1/2 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{110} = 2/2 \sqrt{2} \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{111} = 3/2 \sqrt{3} \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

Por lo que la forma de equilibrio va a ser el cubo. Los planos del rombododecaédro solamente tocan la arista del cubo, los planos del octaédro tocan sus vértices.

Si las condiciones son que  $\varphi_1 > 0$ ;  $\varphi_2 > 0, \varphi_3 = 0$ , obtenemos



$$\varphi_{100} = (1+4\alpha)\varphi_1 = 3/4 \varphi_1$$

$$\varphi_{110} = (2+5\alpha)\varphi_1 = 21/8 \varphi_1$$

$$\varphi_{111} = (3+3\alpha)\varphi_1 = 27/8 \varphi_1$$

$$\sigma_{100} = 3/4 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{110} = 21\sqrt{2} / 32 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{111} = 9\sqrt{3} / 16 \cdot \varphi_1 / a^2$$

$$\sigma_{100} : \sigma_{110} : \sigma_{111} = 1 : 7\sqrt{2} / 8 : 9\sqrt{3} / 16$$

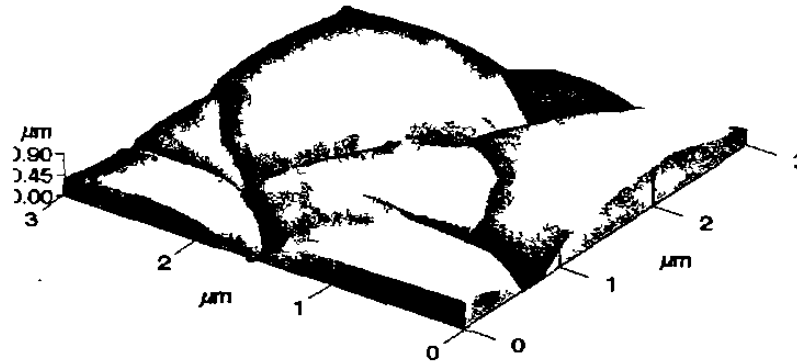
$$h_{100} : h_{110} : h_{111} = 1 : 7\sqrt{2} / 8 : 9\sqrt{3} / 16$$

Entonces, la forma de equilibrio de la espinela sin hierro en las condiciones dadas es el cubo con el rombododecaédro (110) que corta las aristas del cubo (100) en la distancia 7/8 y el octaedro (111) que corta los topos del cubo en la distancia 9/16 desde el centro del cristal.

En la Fig.37 se muestra como esta cambiando la morfología de los granos con aumentación del hematita.

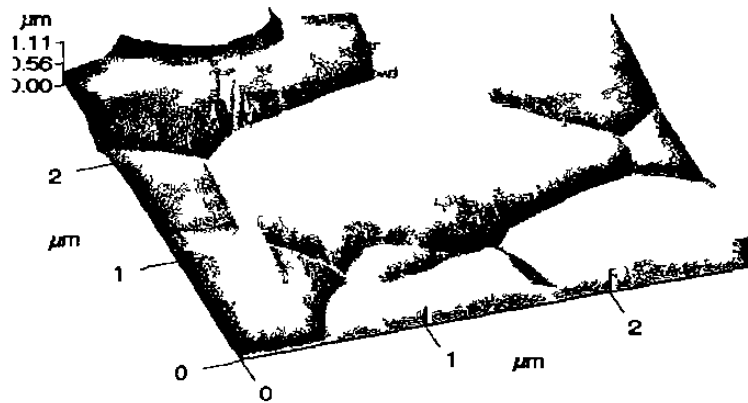
Observando mediante MFA las superficies de las espinelas obtenidos en un horno convencional con de 5% molar, 10 % molar, 15 %molar y 20 %molar de  $Fe_2O_3$  se encontró que con 5% y hasta 8% molar de  $Fe_2O_3$  la mayoría de los planos son como los de la imagen de la Fig 35. Al aumentar la cantidad de  $Fe_2O_3$  la forma de los planos cambia como se puede observar en la Fig. 38.

Topography, 010402b5.hdf



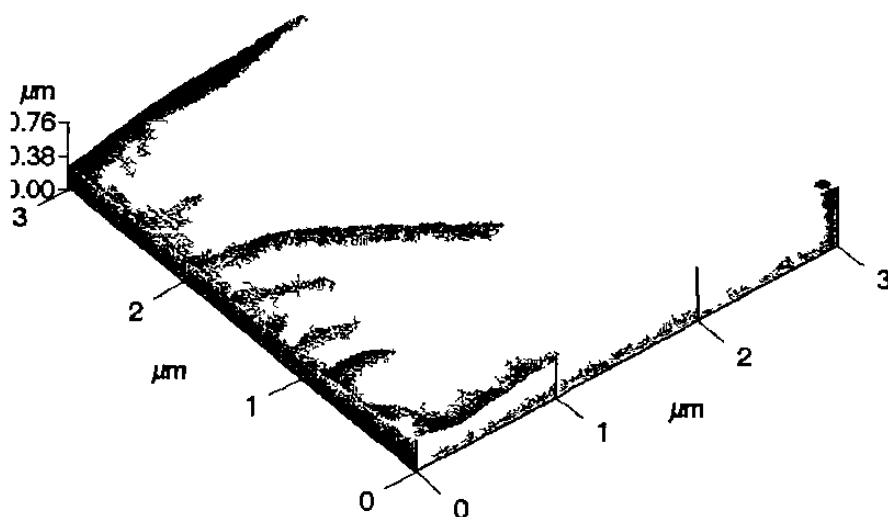
a

Topography, 010402ab.hdf



b

**Fig.37. Imágenes de MFA de la morfología de los granos en las muestras sinterizada en el horno convencional con : (a) 5% molar; (b) 10% molar de hematita.**



**Fig.38. Imagen de MFA barrido 3x3 $\mu$ m de la muestra sinterizada en el horno convencional con 15 % molar de hematita.**

El análisis de la superficie mediante espectroscopia de rayos-X en dispersión de energía permitió conocer que la concentración de hierro mayor en las fronteras de los granos que en el centro (Tabla XVII) y que ésta concentración es diferente según el tipo de plano ver la Tabla XVIII.

Esto explica porque el crecimiento de los planos en su período de formación no es el mismo y las condiciones externas cambian.

**Tabla XVII.**

**Análisis de los cristales  $Mg(Al,Fe)_2O_4$  sinterizados en un horno convencional.**

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %mol</b>	<b>Mg % Atómico</b>	<b>Fe % Atómico</b>	
5	centro	6.78	2.27
		5.96	2.64
		5.71	2.76
		5.75	2.87
	frontera	5.66	3.79
10	centro	6.73	2.48
		5.34	2.60
		5.24	2.84
		6.14	3.00
		5.26	3.51
frontera	6.19	4.11	
15	centro	6.27	4.55
		4.94	9.09
		4.42	9.47
		4.26	10.67
		4.29	11.85
frontera	4.43	13.01	
20	centro	4.55	15.69
		4.14	9.08
		4.12	10.32
		4.16	12.55
		4.63	15.93
		4.56	17.13
	frontera	4.90	19.50
	4.47	22.12	

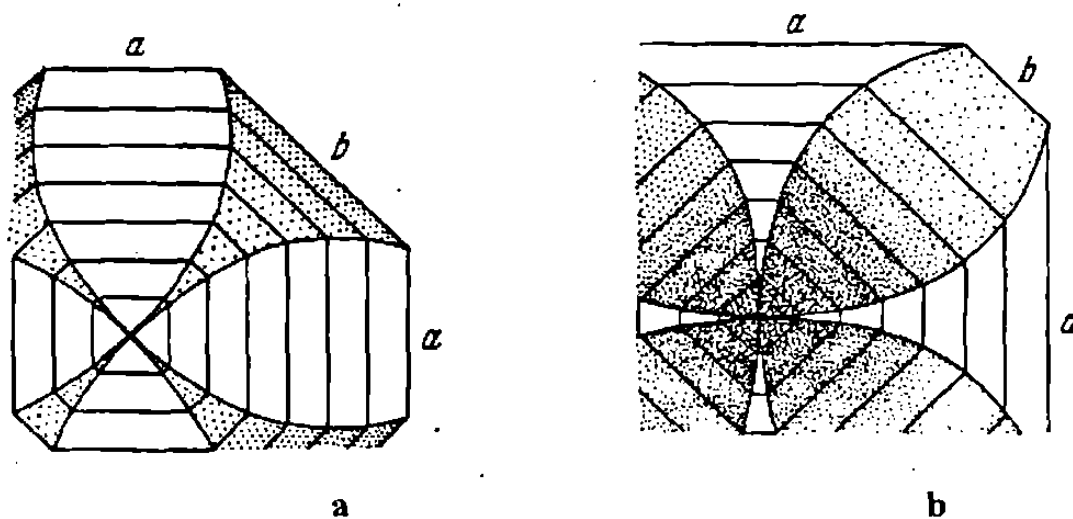
**Tabla XVIII.**

**Análisis de los planos diferentes de los cristales  $Mg(Al,Fe)_2O_4$  sinterizados en un horno convencional con presencia de 20%mol de hematita.**

<b>% Atómico del Fe en el plano 110</b>	<b>% Atómico del Fe en el plano 111</b>
22.54	34.14
25.09	36.27
22.36	35.73

Como se explicó antes los planos que tienen la facilidad del crecimiento son (111) y (110). El plano (110) en su superficie tiene los cationes que están en los sitios octaédricos y el plano (111) en su superficie tienen los cationes que están en sitios tetraédricos y en sitios octaédricos. De esta manera podemos decir que el hierro ocupa ambos sitios.

En realidad se ve que la frontera entre los planos en la muestra con 5%mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es ondulada como se muestra la Fig.35. Existen dos tipos diferentes de ondulación de la frontera (Fig.39).



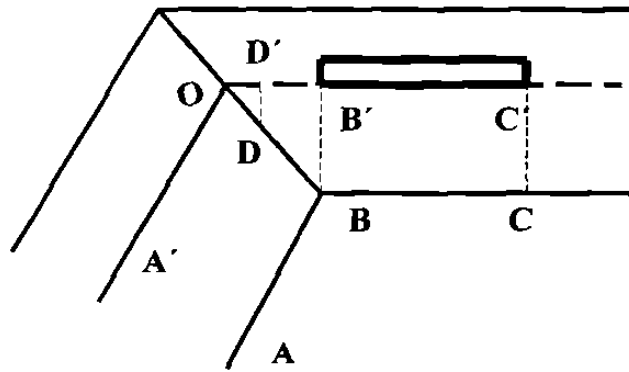
**Fig.39. (a) Estructura del cristal con crecimiento frenándose constantemente en el plano b y absorbiendo intensivamente impurezas; (b) estructura del cristal con el crecimiento acelerándose constantemente en el plano b, absorbiendo las impurezas.**

La influencia del hierro no es uniforme en la superficie del cristal. En nuestro caso tenemos la situación que se muestra en la Fig.39(a). Esto puede tener lugar debido a causas geométricas. Por ejemplo, vamos a ver dos planos cercanos: AB y BC (Fig.40),

después de un cierto tiempo, los planos van estar en una posición A'O y OC'. Cerca de los puntos B' y C' se agrupan todas las impurezas de hierro que están en los intervalos CC' y BB'. Cerca del punto D' hay menos impurezas de hierro que están en los intervalos CC' y BB'. Cerca del punto D' hay menos impurezas, ya que  $DD' < BB'$ .

De esta manera, en las zonas que están más cercas de las aristas la concentración de hierro es menor que en el plano.

El intervalo OB' tiene menos obstáculos para crecer y por lo tanto va a rebasar el plano.



**Fig.40. Captura de las impurezas al crecer el plano.**

Por otra parte, la distribución de las impurezas en los cristales también depende del gradiente de temperatura. En nuestro caso el calor sale del centro hacia el exterior, en direcciones perpendiculares a los frentes de crecimiento. Es por eso, que las impurezas se desplazan del centro hacia la periferia. Eso explica también el contenido alto del hierro en las fronteras.

Como se explicó en el capítulo 4 las impurezas influyen en la velocidad de crecimiento de los planos. Como hemos visto la superficie de la espinela tiene

escalones del crecimiento. Los escalones tienen una distancia  $\Delta r$  y una altura  $h$  Fig.

41.

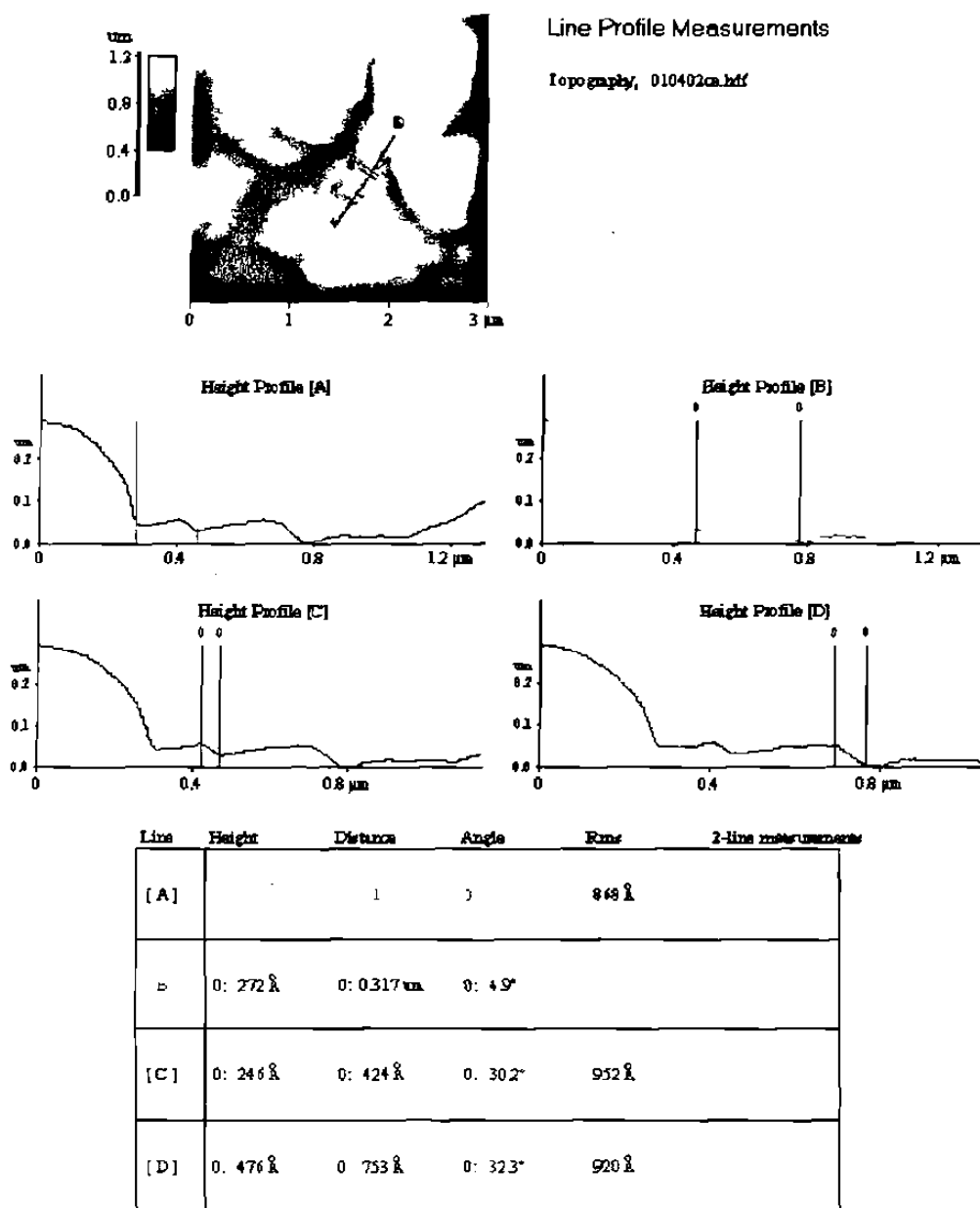
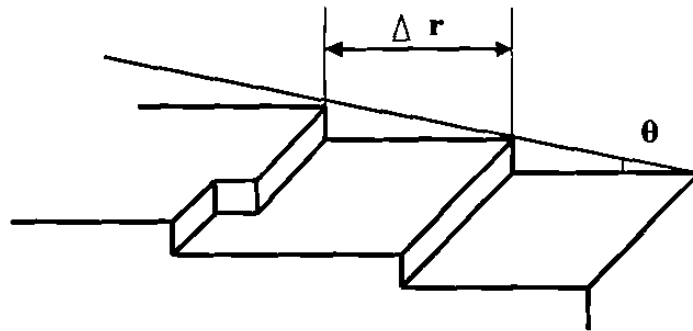


Fig.41. Los escalones del crecimiento de la muestra con 5%mol de hematita.

La velocidad normal de crecimiento del plano está unida con la velocidad de movimiento del escalón:

$$v(\lambda) = a / \Delta r \cdot \Lambda \quad (19)$$

donde  $a / \Delta r = \operatorname{tg} \theta$ ,  $\theta$  ángulo de inclinación,  $\Lambda$  es la velocidad tangencial (Fig.42).



**Fig.42. El crecimiento del cristal mediante escalones paralelos con un ángulo de inclinación  $\theta$ .**

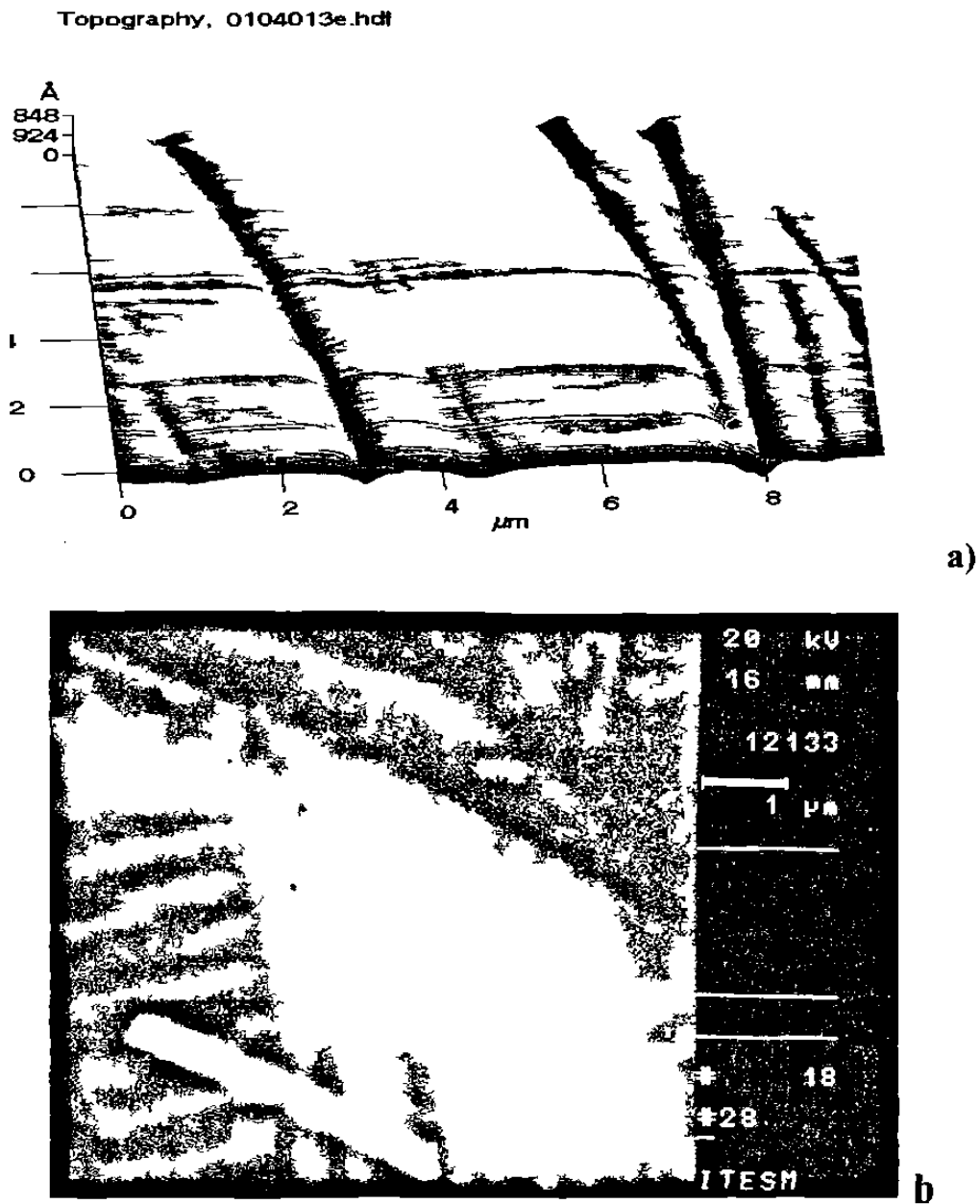
Cuando  $\Delta r = a$ , el plano tiene la forma circular y no será liso. En este caso su crecimiento tendrá el mecanismo normal (no por capas)

En la teoría clásica del crecimiento de los cristales, la velocidad del movimiento en el plano es proporcional a la frecuencia de aparición sobre el de nuevas capas atómicas. La probabilidad de formación de la nueva capa es baja cuando la sobresaturación es menor a 25-30%. Sin embargo, en realidad los cristales crecen cuando la sobresaturación es de 1% y menor. Todo esto nos dice que los cristales reales no son ideales. Una de las razones por la cual los cristales no son ideales es la existencia de dislocaciones que están al origen de los escalones en el plano del cristal.

Al estudiar las superficies de las espinelas, se notó que las muestras, que contienen 15%mol y 20%mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en algunos granos, tienen en la superficie formaciones



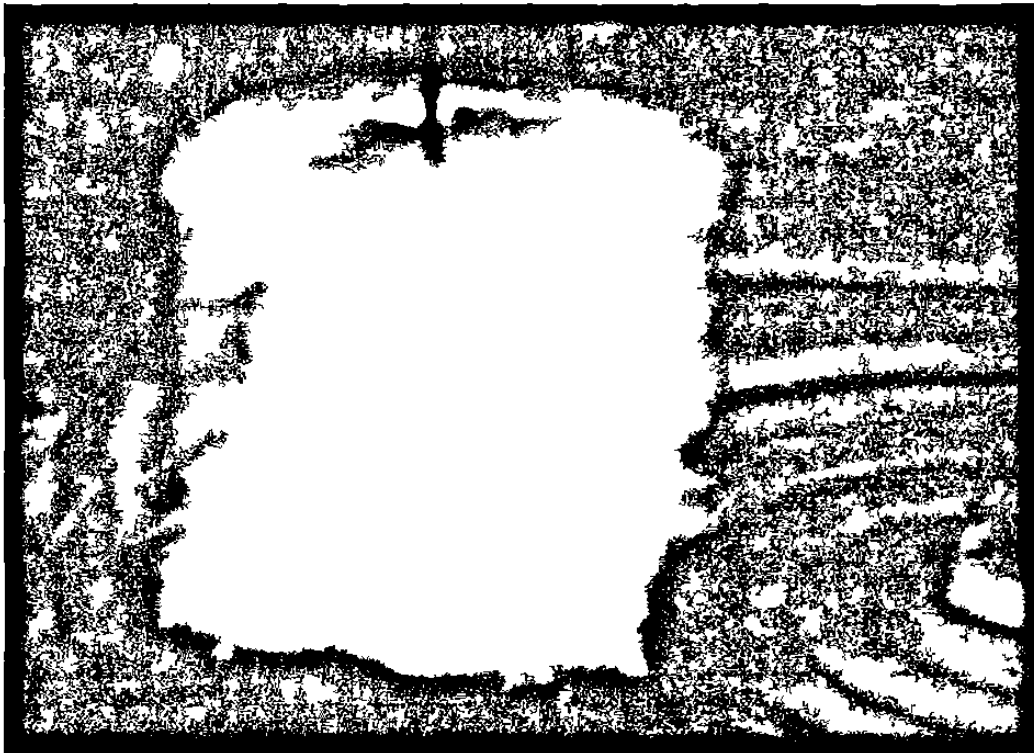
escalonados que, en algunos casos, forman el deslizamiento (Fig.43) que probablemente están asociadas a la existencia de dislocaciones de borde.



**Fig.43. Los imágenes de las muestras: (a) con 20% molar de hematita hecha mediante MFA, (b) 15 %mol de hematita hecha mediante MEB.**

## **8.2. Análisis de la espinela sinterizada en el sistema MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ dentro de un horno de microondas.**

Como el grafito absorbe la energía de microondas, éste calienta el crisol de alta alúmina que a su vez calienta los reactivos. La temperatura máxima que alcanza el grafito es alrededor de  $1200^\circ\text{C}$ , pero esto es suficiente para que la alúmina y la magnesia mejoren sus características de absorción (Fig. 44).



**Fig.44. Aspecto del crisol inmediatamente después de concluir una prueba de microondas.**

Para determinar el tiempo adecuado para nuestras pruebas se calentaron muestras entre 5 y 40 minutos. La exposición mínima para tener una cantidad apreciable de

espinela fue de 30 minutos. Muestras sin hierro fueron calentadas durante 30 hasta 40 minutos (Tabla.XIX).

**Tabla XIX.**

**Análisis de las muestras con 50% molar MgO y 50% molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas por microondas en diferentes tiempos.**

Tiempo	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %
30 minutos	38	27	35
40 minutos	27	10	63

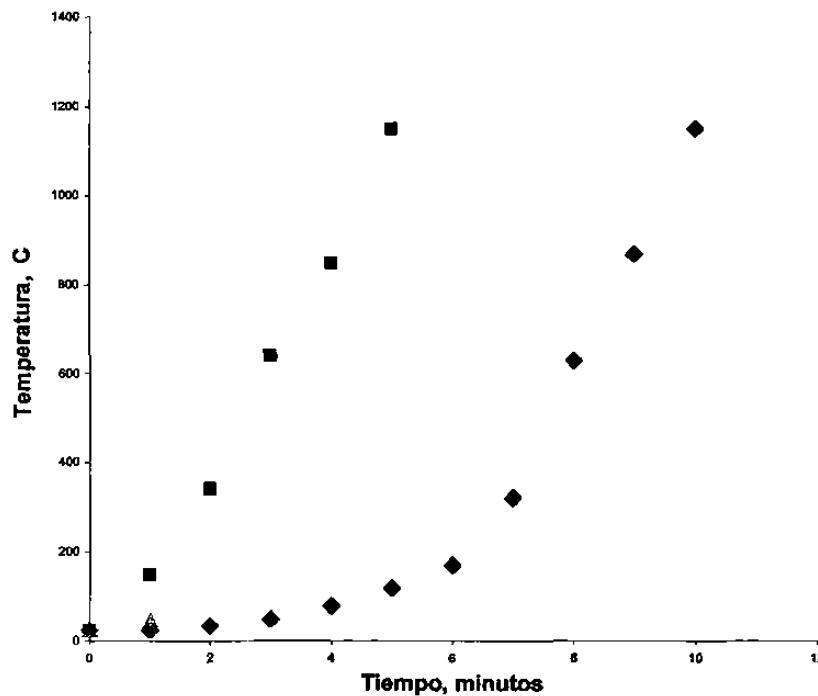
Los porcentajes de hematita fueron los mismos que para los experimentos con calentamiento por resistencia eléctrica. El tiempo de exposición fue de 30 minutos. El óxido de hierro ayudó a absorber las microondas durante el calentamiento y es por eso que en las composiciones de 15%mol y más de hematita, la zona central del crisol se fundió como se puede ver en la Fig.45.



**Fig.45. Base del crisol fundido en la prueba con 20%mol de hematita.**

En estos experimentos se usaron también crisoles de alta alúmina que soportan temperaturas de hasta 2000°C. Esto significa que con óxido de hierro se alcanzaron temperaturas mayores de 2000°C.

Durante los experimentos se encontró que el tiempo de calentamiento para alcanzar la temperatura de 1200°C disminuye al aumentar el contenido de hematita(Fig.46).



**Fig.46. Gráfica de calentamiento de las muestras con diferentes %mol de hematita: ◆ 5%mol de hematita, ▲ de 15%mol de hematita, ■ 20%mol de hematita.**

Observando la gráfica puede decir que en la primera etapa de calentamiento hasta una temperatura de 400°C las muestras se calientan diferente. Las muestras con mayor contenido de hematita se calientan más rápido que las muestras con poco contenido de hematita. Esto pasa porque el hematita absorbe las microondas a bajas temperaturas, pero no se puede decir lo mismo sobre la alúmina y óxido de magnesio. Pero al acercarse a la temperatura 500°C la alúmina cambia sus propiedades de absorción y

empieza a tomar energía de las microondas y en su parte caliente las muestras, por eso después de esta temperatura el calentamiento tiene la misma velocidad.

### 8.2.1. Difractometría de rayos-X.

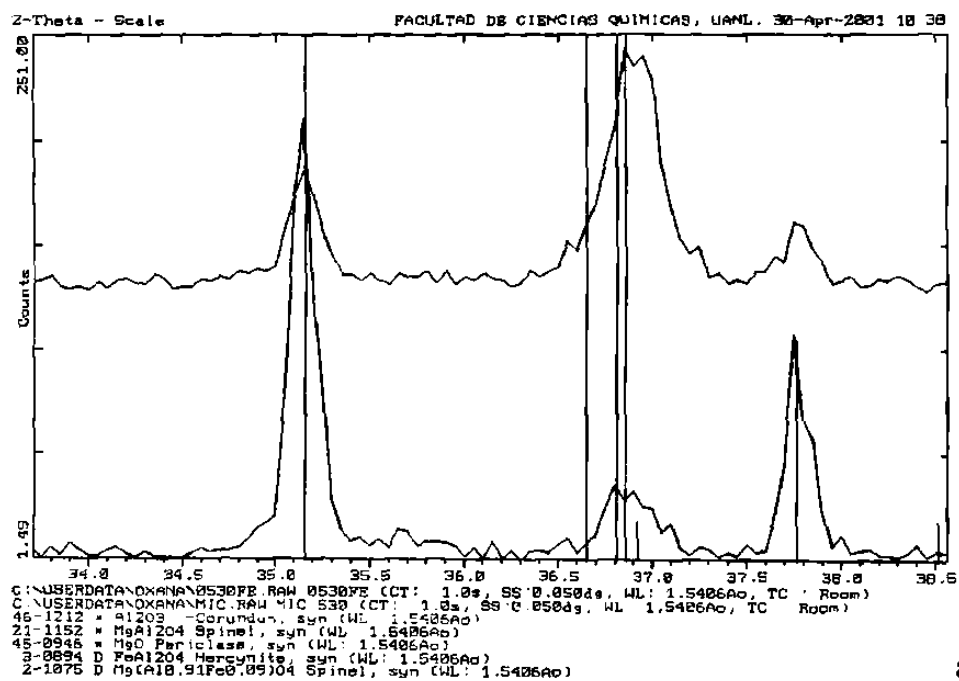
Analizando las muestras obtenidas mediante difracción de rayos-X se encontró a partir de las difractogramas que se presentan en la Fig.47. En todos los casos se formó la espinela así como las fases que se indican en la Tabla XX.

Tabla XX.

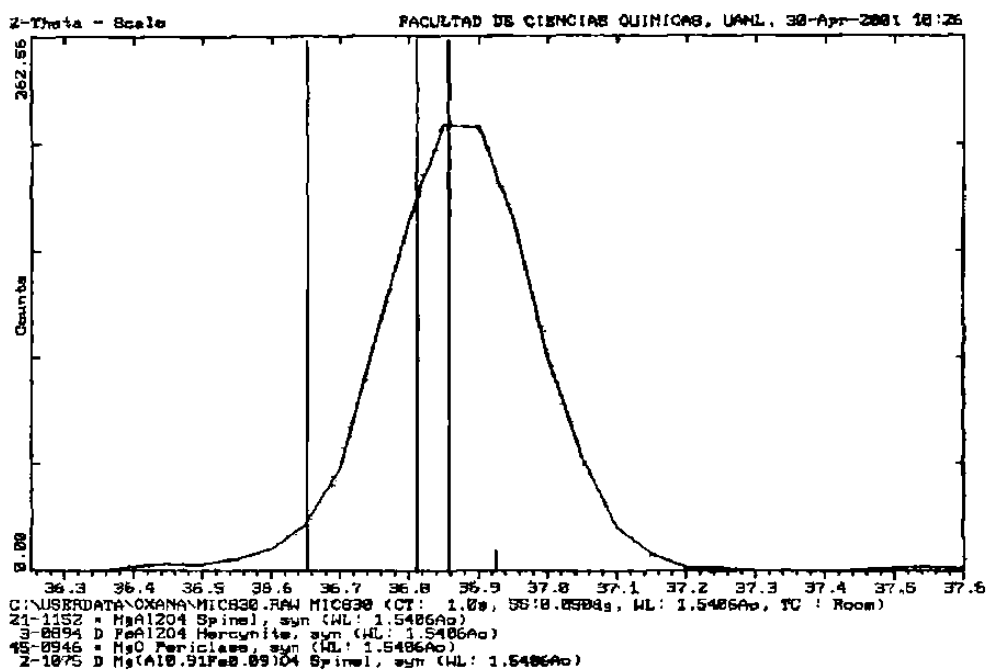
**Las fases presentes en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> producidos mediante microondas**

(*sup.* la capa de superior y *inf.* la capa de inferior).

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %mol	0 <i>inf.</i>	3 <i>inf.</i>	5 <i>sup</i>	5 <i>inf.</i>	8 <i>inf.</i>	10 <i>sup.</i>	10 <i>inf.</i>	15 <i>inf.</i>	20 <i>inf.</i>
MgO	38	35	32	14	8	10	4	2	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	23	20	10	2	10	0	0	0
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35	36	33	42	47	35	48	49	0
Mg(Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	4	9	28	36	33	36	38	93
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	2	6	6	8	12	10	11	7

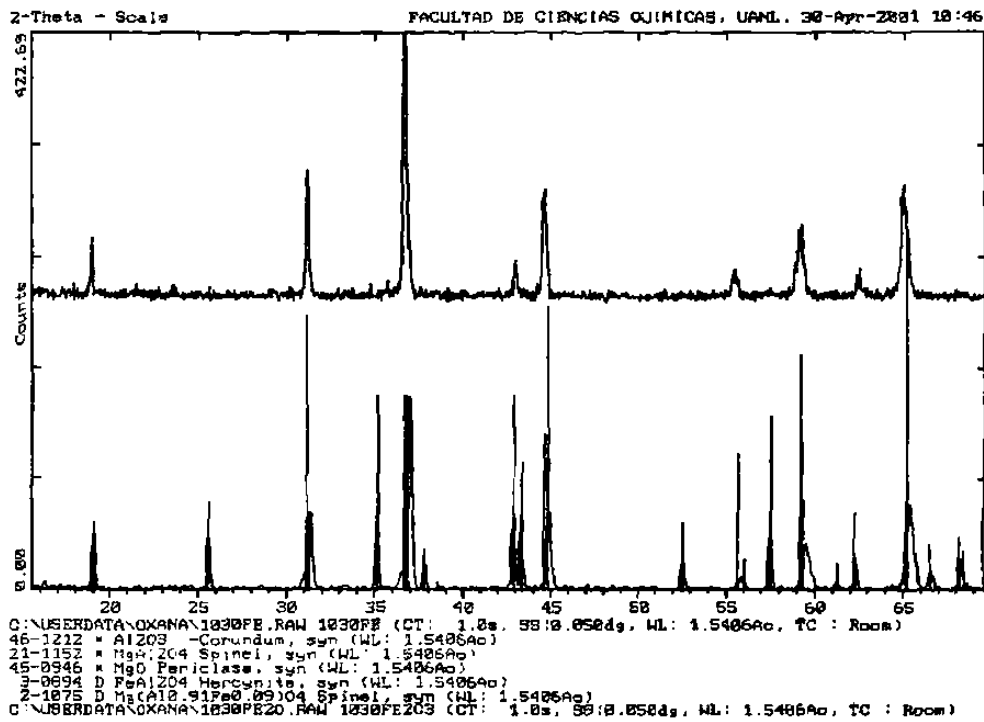


a)

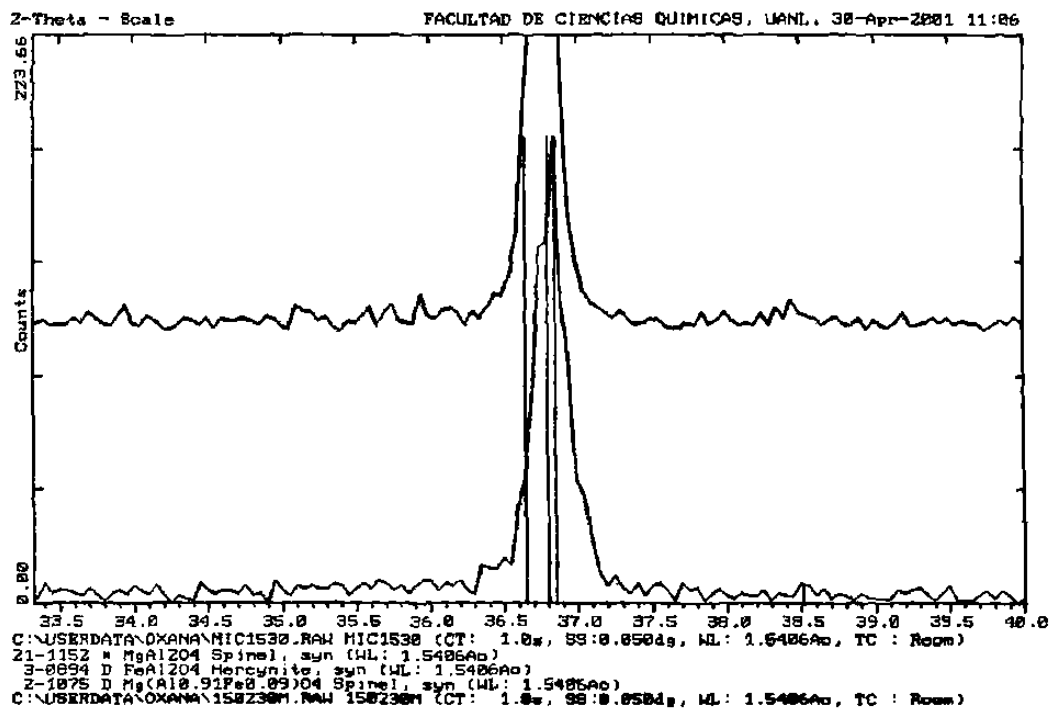


b)

**Fig.47. Difractogramas de rayos-X de las muestras con diferentes %mol de hematita: a) 5%mol; b) 8%mol.**

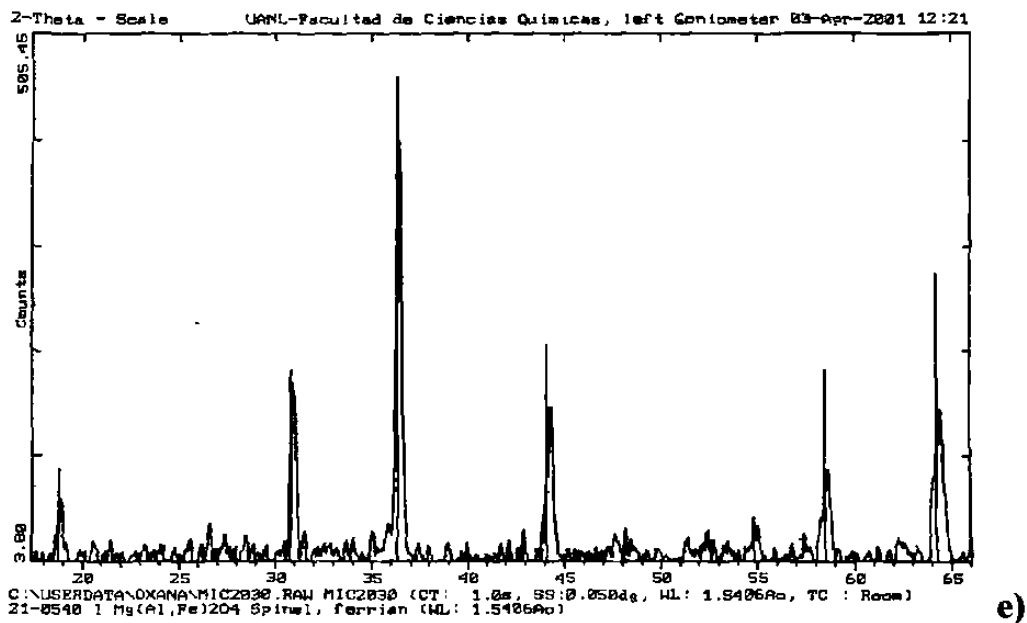


c)

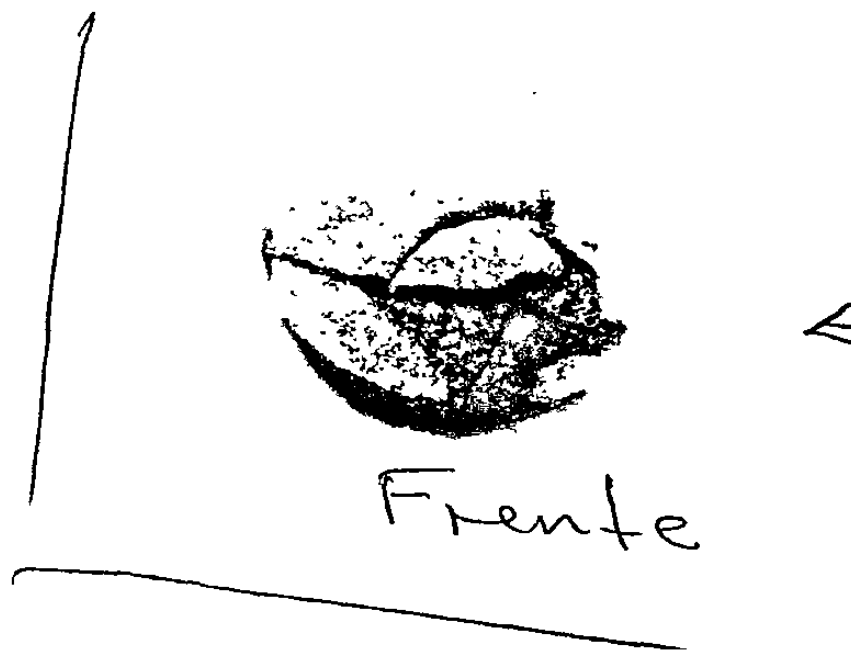


d)

Fig.47. Difractogramas de rayos-X de las muestras con diferentes %mol de hematita: c) 10%mol; d) 15%mol.



**Fig.47. Difractogramas de rayos-X de las muestras con diferentes %mol de hematita: e) 20%mol.**



**Fig.48. Imagen de dos capas de la muestra con 8%mol de hematita sinterizada en el horno de microondas.**



Observando las muestras con 5-10%mol de hematita sinterizadas mediante microondas notamos que las muestras tienen dos capas (Fig.48). La capa de arriba (superior) esta menos sinterizada que la de abajo (inferior). Esto significa que la temperatura de la muestra es mayor en la parte en contacto con el crisol que la parte expuesta al ambiente.

La Fig.49 muestra los valores calculados termodinámicamente para la espinela.

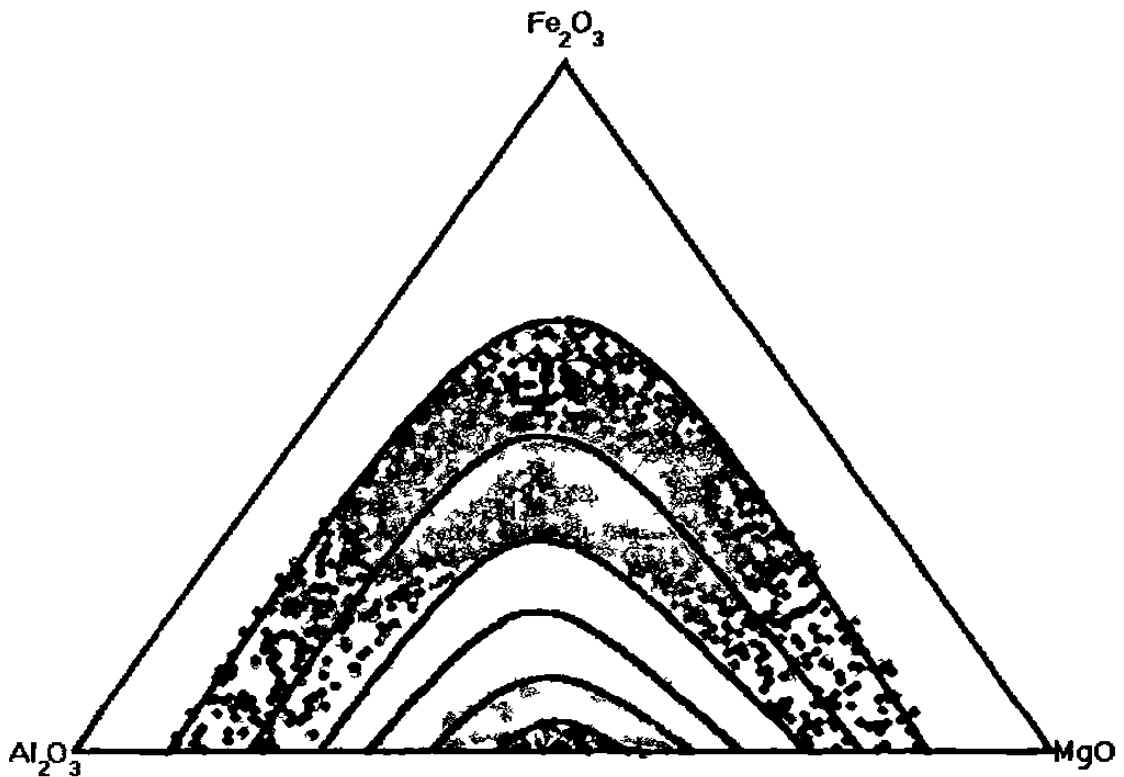
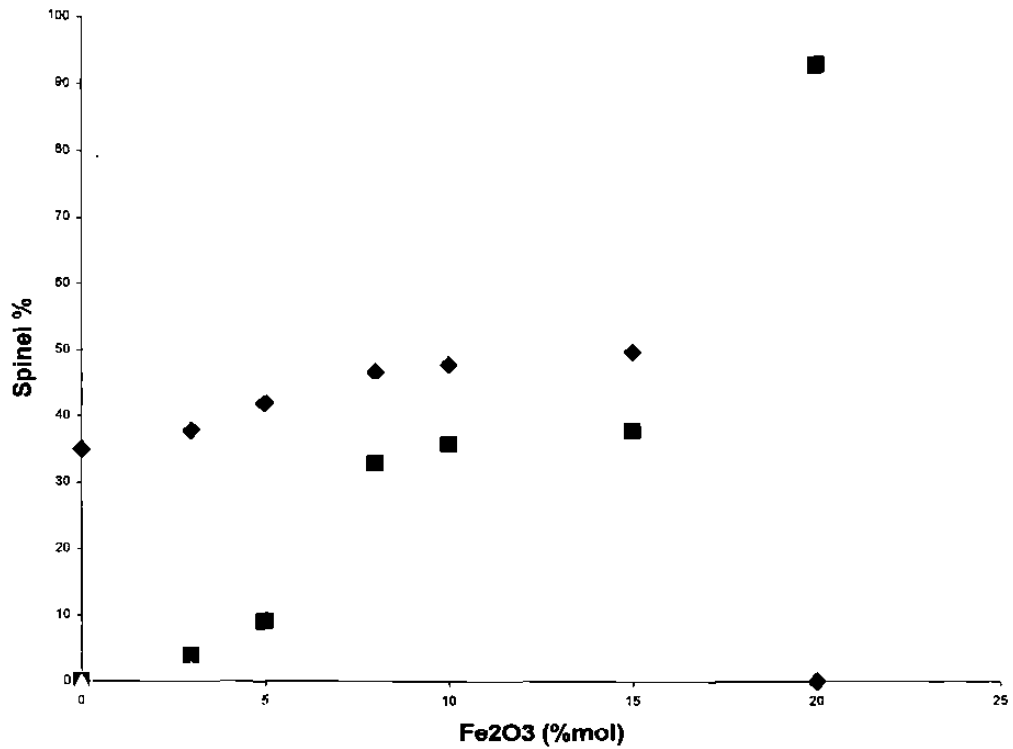


Fig.49. Los valores termodinámicos calculados para la espinela  $MgAl_2O_4$  a temperatura  $2000^{\circ}C$  donde los colores indican el porcentaje:

- más de 60% , ■ 50-60%, ▣ 40-50%, ■ 30-40%, ■ 20-30%, ■ 10-20%,
- menos de 10%.



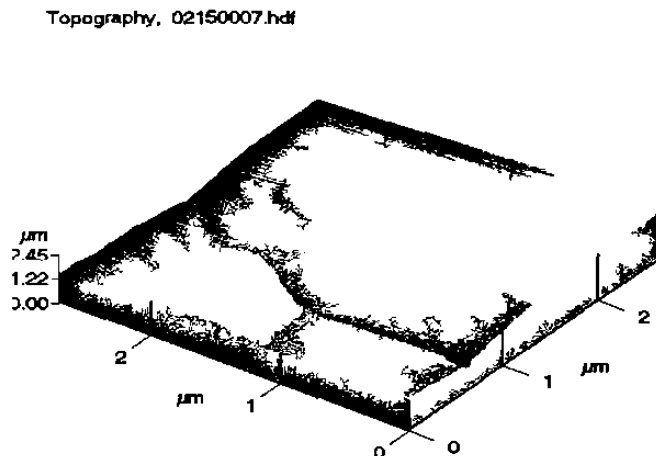
**Fig. 50. Porcentaje de diferentes espinelas producidas en presencia de hematita :**

◆ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ Mg(Al<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, △ FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Como se ve a partir de 10 %molar de hematita, la cantidad de espinela producida ya no se incrementa con este aditivo. Arriba de este punto, los compuestos producidos son Mg(Al<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Hay que anotar que el hierro mejora la producción de la espinela hasta el momento en que los compuestos del hierro se forman. En caso de procesamiento con microondas, 30 minutos son suficientes para producir más espinela cuando el hierro se añade, con tiempo más corto comparado con los 40 minutos necesarios para el caso de ausencia de hierro.

## 8.2.2. Morfología observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

Analizando las muestras con MFA y MEB se encontró las muestras calentadas mediante microondas también tienen una estructura celular (Fig.51).



**Fig.51. Imagen MFA tridimensional de la estructura celular de la superficie del espinel en la muestra con 20%mol de hematita.**

Eso es el resultado del sobre-enfriamiento que se provoca por la acumulación de impurezas cerca de la superficie. El análisis elemental de las fronteras de los cristales se llevó a cabo usando un espectrómetro de rayos-X en dispersión de energía adaptado a un MEB. En las fronteras se encontró una concentración elevada de hierro (Tabla XXI).

El carácter de la distribución de impurezas en los cristales depende del gradiente de temperatura. En nuestro caso, el grafito calentó al crisol de alta alúmina que a su

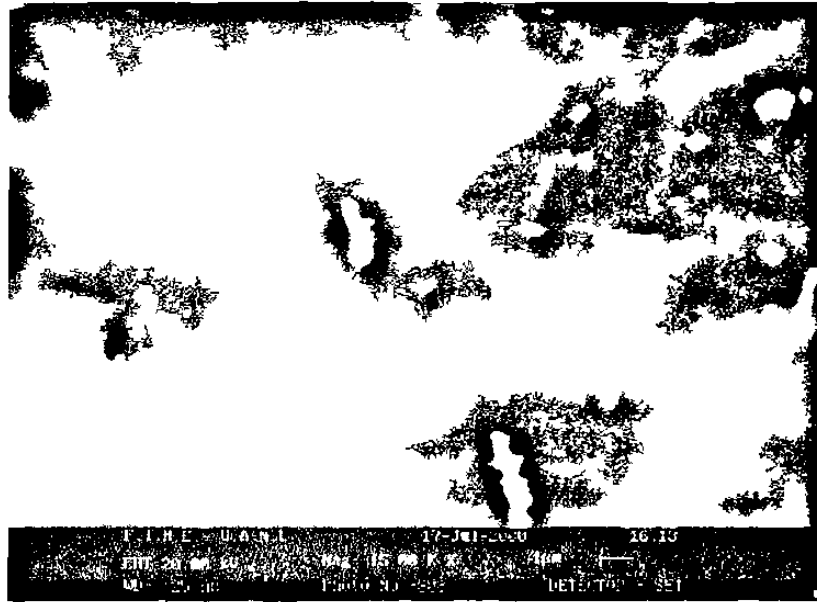
vez calienta la muestra, el calor es extraído del centro hacia el exterior, en direcciones perpendiculares al frente de crecimiento. Es por eso, que las impurezas se desplazan del centro hacia la periferia. Eso explica el contenido elevado del hierro en las fronteras

**Tabla XXI.**

**Análisis de los cristales  $Mg(Al,Fe)_2O_4$ .**

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %mol</b>	<b>Mg % Atómico</b>	<b>Fe % Atómico</b>
centro	5.34	2.60
	6.14	3.00
<b>5</b>	5.26	3.51
	6.19	4.11
frontera	6.27	4.55
centro	5.75	4.40
	7.25	5.04
<b>10</b>	7.37	5.83
	6.69	5.95
frontera	6.68	9.96
centro	3.99	7.44
	3.90	8.15
<b>15</b>	3.05	11.04
	3.86	12.40
frontera	3.28	16.42
centro	2.22	9.28
	2.44	11.86
<b>20</b>	2.60	12.86
	2.61	15.82
	2.02	21.65
frontera	2.04	26.11

Utilizando la microscopía electrónica de barrido para observar las superficies en las muestras obtenidas en el horno de microondas, se ve que las zonas centrales de las muestras con la presencia 15 y 20 % molar de hematita se funde (Fig.52). Lejos del centro y cerca de las fronteras de los granos se pueden ver formaciones que sugieren crecimiento dendrítico (Fig.53).



**Fig.52. Imagen de la zona central de la muestra con 15%mol de hematita hecha por MEB a 15000X.**

El análisis de tales formaciones (Tabla XXII) muestra que en ellas aumenta la presencia del **Fe** y del **Mg** mientras que disminuye **Al** comparado con los granos de espinela. Las mediciones fueron tomadas siempre para una área equivalente desde el centro hacia a la periferia. Se notó que desde el centro hacia las fronteras de los granos el hierro aumenta su concentración atómica.

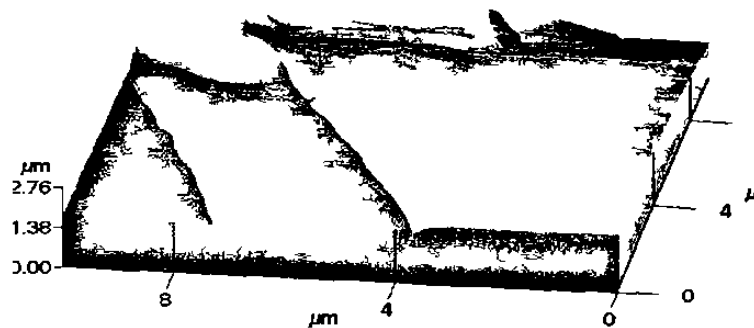




**Fig.54. Imagen de MEB a 15000X de la superficie de la espinela con escalones de crecimiento con presencia de 20% molar de hematita.**

Las fuentes de crecimiento de los planos compactos lisos son los escalones. En las condiciones de crecimiento, los sectores escalonados desaparecen, dejando atrás una superficie regular (Fig.55) cuyo crecimiento posterior es posible cuando aparecen nuevas fuentes de escalones.

Topography, 01040371.hdf



**Fig.55. Imagen por MFA barrido de 10x10 $\mu$ m de la superficie de la espinela con terrazas y escalones de crecimiento con 20% molar de hematita).**

Como se ve en la Fig.56 los escalones tienen alturas diferentes desde 450 hasta 104Å.

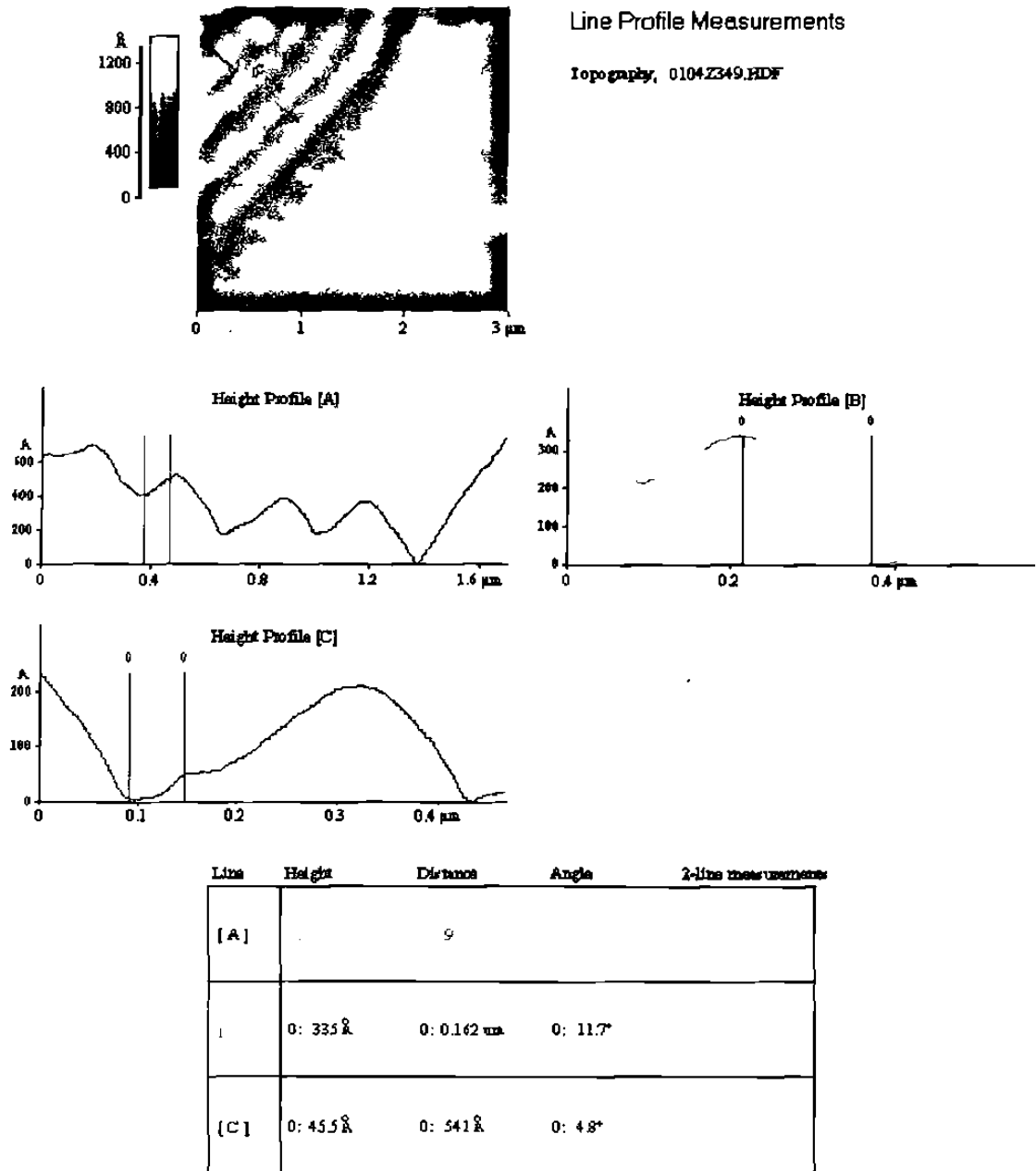
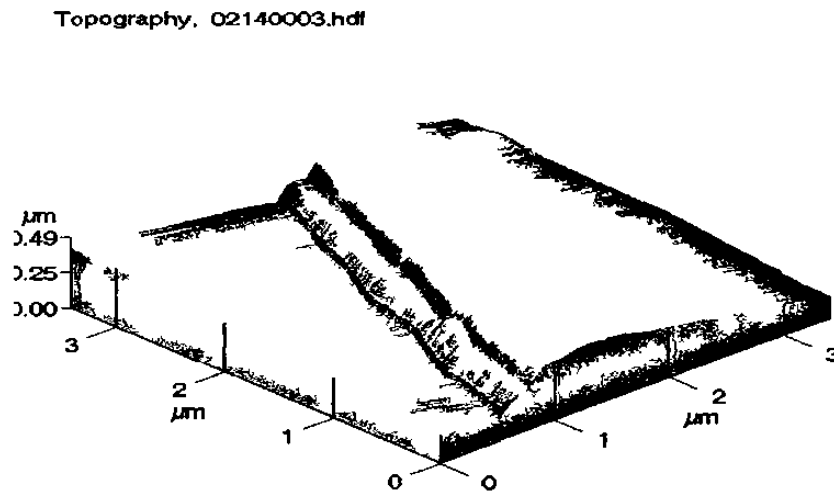


Fig. 56. Imagen de MFA barrido de 3x3μm que muestra las diferentes alturas de los escalones de la muestra con 10% molar de hematita.



Eso se explica por las diferentes velocidades de crecimiento, que dependen, a su vez, de la cantidad de sustancia llegando a la capa de absorción a vía difusión superficial. En algunos escalones tienen lugar curvaturas como las de la Fig.57.

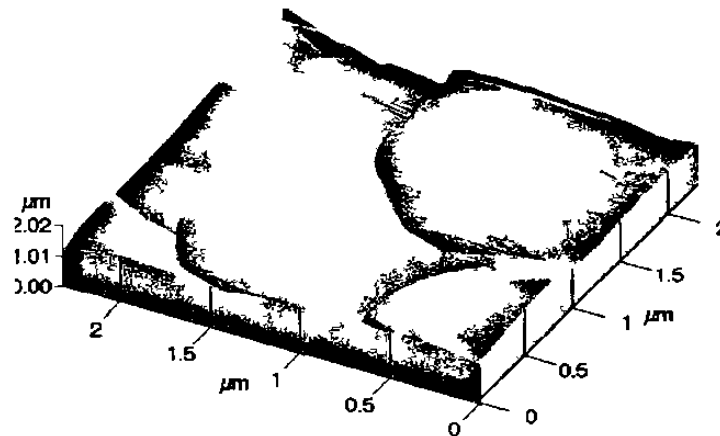
Eso demuestra que la difusión superficial para ciertas sobresaturaciones no es uniforme. Eso a veces lleva a la de saturación del escalón. Esto ayuda, en algunos casos a la formación de cristales en forma de dendritas.



**Fig.57. Imagen de MFA barrido 3.5x3.5  $\mu\text{m}$  de la saturación del escalón en la muestra con 20% molar de hematita calentada mediante microondas .**

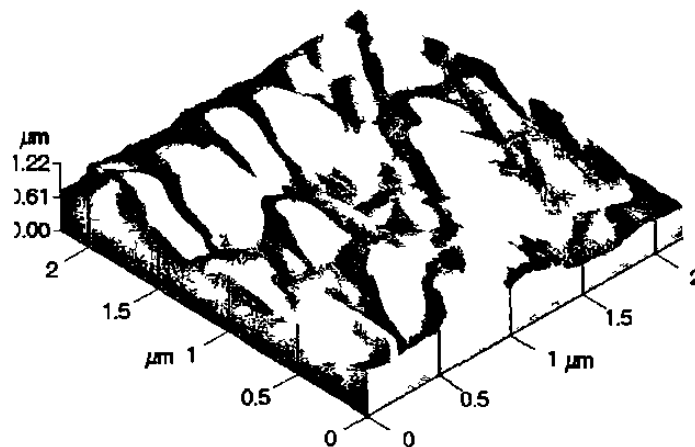
Como se puede ver en las imágenes estudiadas mediante MFA Fig.58 y 59, el calentamiento por microondas provoca la cristalización orientada.

Topography, 0104S375.hdf



**Fig.58. Imagen de MFA barrido a  $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$  de una muestra con 10 %mol de hematita producida mediante microondas donde se puede observar orientación de los granos.**

Topography, 02160005.hdf



**Fig.59. Imagen de MFA barrido a  $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}$  donde se puede observar la cristalización orientada producida por microondas de la muestra con 5%mol de hematita.**

Se puede especular que en la orientación observada tiene alguna relación con la dirección del campo eléctrico, nuestros resultados no permiten elucidar dicha relación pero sugieren campos para futuras investigaciones.

## Capítulo 9

# CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la experimentación podemos concluir lo siguiente:

La producción de espinela  $MgAl_2O_4$  en un horno convencional está influenciada por la presencia de hematita de tal manera que el parámetro de la celda varía de  $8.0831\text{Å}$  a  $8.030\text{ Å}$ , el cual corresponde a espinela normal más ordenada.

La presencia del  $Fe_2O_3$  permite un mayor sintcrizado de la espinela debido que permite alcanzar mayor temperaturas en un menor tiempo.

La espinela obtenida en horno de microondas no mostró cambio en el parámetro de la celda, como en el horno convencional.

Las fases distintas al espinel que aparecen dependen del método de calentamiento y de la temperatura alcanzada. Con el horno convencional se obtuvo  $MgFe_2O_4$  y con el de microondas el  $FeAl_2O_4$ , esto se debe esencialmente a que en el horno de microondas se alcanzan temperaturas más altas en un menor tiempo.

En todos los casos la producción de espinela es más rápida con la presencia del hierro, hasta una concentración y un tiempo de procesamiento que depende del modo de calentamiento.

La espinela normal no se produce cuando la hematita se encuentra en pequeñas cantidades en la mezcla (hasta 8% mol). Pero cuando la concentración de hematita aumenta, esta espinela “normal” se produce en mayor cantidad. El efecto del hierro provoca que la temperatura real es más alta cuando la hematita es parte del sistema. Esto es razonable porque los puntos de fusión de los compuestos de hierro son más bajos.

La estructura de la superficie del espinel es una estructura celular con escalones de crecimiento que indican también el grado de desviación del equilibrio químico y termodinámico.

Debido a la simetría de extracción del calor, donde el calor se transmite en la dirección perpendicular al frente de crecimiento, se lleva a cabo un desplazamiento de impurezas de su volumen interior a la periferia. La acumulación de impurezas de hierro cerca de la superficie de las fronteras lleva al sobreenfriamiento que, a su vez, contribuye a la formación de estructura de celular.

El crecimiento de los planos en su período de formación no es el mismo con el cambio de las condiciones externas.

Al producirse la espinela por ambos métodos, la difusión superficial llega a ser no uniforme por lo que aparecen curvaturas en los escalones. En casos cuando la temperatura es alta, hasta 2000°C, aparece crecimiento dendrítico incipiente.

En el caso de la espinela obtenida mediante microondas los granos en la superficie se orientan en la dirección que puede tener alguna relación con la dirección del campo eléctrico.

# RECOMENDACIONES

Es recomendable realizar estudios de este material para :

- ver la influencia del campo eléctrico sobre la orientación del crecimiento de los cristales, la cual fue detectada en la sinterización mediante microondas.
- Dado el poder relativo de difracción de neutrones del hierro (11.49) en comparación al magnesio (3.6) y alúmina (1.5), este método resulta adecuado para detectar las posiciones de hierro en la estructura de la espinela.
- hacer análisis de las muestras cuales tienen mayor contenido de hematita (15% molar y 20% molar) mediante microscopía electrónica de transmisión por que en ellos se podría esperar presencia de las dislocaciones.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Wang, C.T.; Lin, L.S.; Yang, S.J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, **75**, 2240;
2. Suyama, Y.; Kato, A. *Ceram. Int.* 1982, **8**, 17
3. Waseda, Y.; Jacob, K.T.; Jayadevan, P.K., *J. Am. Ceram.Soc.* 1998, **81**(1), 209
4. Navrotsky, A.; Kleppa, O.J. *Inorg.Chem.* 1966, **5**(2), 192
5. Shearer J.A.; Kleppa, O.J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, **35**(4), 1073
6. Charlu, T.V.; Newton, R.C.; Kleppa, O.J., *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975, **39**(11), 1487
7. Navrotsky, A.; Wechsler, B.A.; Geißinger, K.; Seifert, F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, **69**(5), 418
8. Wood, B.J.; Kirkpatrick, R.J.; Montez, B. *Am. Mineral.* 1986, **71**(7/8), 999
9. Peterson, R.C.; Lager, G.A.; Hütterman, R.L. *Am. Mineral.* 1991, **76**(9/10), 1455
10. Carbonin, S., Russo, U., Della Giusta, A. *Mineral. Mag.* 1996, **60**, 355
11. Chen, Y.L.; Xu, B.F.; Chen, J.C.; Ge, Y.Y. *Phys. Chem. Miner.*, 1992, **19**, 255
12. Della Giusta, A.; Ottonello, G. *Phys. Chem. Miner.* 1993, **20**, 228
13. Gasparik, T.; Newton, R.C. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984, **85**, 186
14. Grimes, N.W.; Thompson, P.; Kay, H.F. *Proc. Royal Soc. London*, 1982, **A386**, 333
15. Larsson, L., *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 1995, 173
16. Singh, V.K.; Sinha, R.K. *Mater. Lett.* 1997, **31**, 281-285

17. Bratton, R.J. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1969, **48**, 759
18. Dean, J.G.M. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1970, **48**, 572
19. Nakagawa, Z.; Hamano, K.; Sakaguchi, M.; Kanzaki, S. *Yogyo Kyokashi*, 1982, **90**, 313
20. West Antony R., *Chemistry of Solid State and its Applications*, John Wiley, 1985, 5-17
21. J.Aguilar, M.González, I.Gómez. *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 1997, **32**(2),
22. J.Aguilar, J. Pearce. *33<sup>rd</sup> Microwave Power Symposium*, International Microwave Power Institute, Chicago, ILL. Jul., 1998,47-50
23. Roussy G., Pearce J.A. *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields*. John Wiley & Sons. Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore. 1995
24. Marinel S.P., Desgardin G. The Crystal Growth Anisotropy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  - delta Fabricated by the MTG Method in a Microwave Cavity. *Physica C. Superconduct.* 1998, **294**(1/2), 129
25. Hauser B.K., Rogalla B.B.G. Microwave Preparation and Magnetic Field Response of  $\text{YBaCuO}$  Thin Films Microbridges. *J. Less-Common Met.* , 1989,**151**, 345
26. Teoreanu I.F. **Microwave Synthesis of  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$** . *Revue Roum. Chim.*, 1995, **40**(10), 965
27. Kladnig W.F., Horn J.E. **Submicron Oxide Powder Preparation by Microwave Processing**. *Ceram. Internat.*,1990, **16**(2), 99



28. Sugiyama K.N., Matsuda T. **High-Speed Preparation of Metal Oxide Fine Powders by Microwave Cold Plasma Heating.** *J. Mater. Chem.* ,1994,4(9) 1497
29. Takahashi N., Koukitu A., Seki H. Relationship Between Crystal structures and Pb Addition of Tl-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films Prepared by the Mist Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Method. *J. Cryst. Growth.*,1995, **151**(3/4), 300
30. Takahashi N., Koukitu A., Kamioka Y. The Effect of Pb Addition on Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films Prepared by the Mist Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition Method. *J. Cryst. Growth.* ,1994,**144**(1/2), 48
31. Vollath D., Sickafus K.E. **Synthesis of ceramic oxide powders by microwave plasma pyrolysis.** *J. Mater. Sci.*,1993, **28**(21), 5943
32. Vaidhyathan B.G., Munia R.K.J. **A Novel Method of Preparation of Inorganic Glasses by Microwave Irradiation.** *J. Solid State Chem.*,1994, **113**(2), 448
33. Fathi Z., Clark D.E., Ahmad I. **Surface Modification of Single-Crystal Alumina Using Microwave Energy.** *Ceramic Engin. Sc. Proceed.* 1993,**14**(9/10), 863
34. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Activación Ultrasonora de Metales y sus Aplicaciones en la Química. *Rev. Mex. de Acústica.*,1999,14.6-9
35. J.Thuery. *Microwaves: Industrial, Scientific, and Medical Applications.* Ed. Artecch House, King's College, London, 1992,103
36. W. Wesphetal. *Tables of Dielectric Materials*, vol.VII, Laboratory of Insulation Research, MIT; Cambridge Massachusetts, 1977

37. J.Aguilar, Ubaldo Ortiz, S. Salazar., *Ciencia UANL*, 2000, vol.3,3, 274-280
38. Bragg, W. H., *Nature*, 1915, **95**, 561
39. West Antony R., *Chemistry of Solid State and its Applications*, John Wiley, 1985, 5-17
40. Verwey, E.J.W.; Haaijman, P.W. *Physica*. 1941, **8**, 979
41. Braun, P.B. *Nature*. 1952,**170**, 1123
42. Bertram, S.F.; Slepetyts, R.A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1961,**44**, 493
43. Van Oosterhout, G.W.; Rooymans, C.J.M. *Nature*. 1958,**181**, 44
44. Gorter, E.W. *Phil. Res. Repts.* 1954,**9**, 403
45. Rooymans, C.J.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959,**11**, 78
46. Gorter, E.W. In: *XVII Internationaler Kongress Fur Reine und Angewandte Chemie*. Munchen. 1959, Bd. I, *Anorganische Chemie*, 1960, S.303-328
47. De Boer, F. *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 1032
48. Van Santer, J.H. *Phil. Res. Repts.* 1950,**5**, 282
49. Barth, T.W.; Posnjak, E. *Z. Kristallogr.* 1932, **82**, 325
50. Antonio Della Giusta, Susana Carbonin, Giulio Ottonello , *Mineralogical Magazine*, August , 1996,**60**,603-616
51. Richard J.Harrison, Martín T.Dove, Kevin S. Knight, and Andrew Putnis, *American Mineralogist*, 1999,**84**, 555-563
52. Verwey, E.J.W. *J. Chem. Phys.* 1948,**16**, 1091
53. Gorter, E.W. *Phil. Res. Repts.* 1954, **9**, 295
54. Hafner, S. *Schweiz Min. Petrogr.* 1960, **40**, 207
55. Romeijn, F.C. *Phil. Res. Repts.* 1953,**8**, 321
56. Smit, J.; Wijn, H.P.J. *Ferrites*. Philips Techn. Library. Eindhoven. 1959,143

57. Verwey, E.J.W.; Heilmann, E.L. *J. Chem. Phys.* 1947,**15**, 174 1947
58. Goodenough, J.B.; Loeb, A.L. *Phys. Rev.* 1955, **98**, 391
59. Shulkes, J.A.; Blasse, G. *Phys. Chem. Solids.* 1963,**24**, 1651
60. McLure, D.S. *Phys. Chem. Solids.* 1957,**3**, 311
61. Dunitz, J.D.; Orgel, L.E. *Phys. Chem. Solids.* 1957, **3**, 20
62. Smit, J. *J. Phys. Soc. Japan.* 1962,**17-B-I**, 268
63. Lecerf, A.C.R. *Acad. Sci. Paris.* 1961, **252**, 3253
64. Larsen, E.G. *Phys. Chem. Solids.* 1962, **23**, 1771
65. Xiao Wu Li, JiFering Tian, Yan Kang and Zhong Guang Wang, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Elsevier Science Ltd., 1995,**33**, No.5,803-809
66. Sarid D., "Scanning Force Microscopy". Oxford University Press, Inc., 1994, 1992-1995
67. Binnig G., Quate C.F., and Gerber Ch., "Atomic force microscope". *Physical review Letters*, 1986,**56**, Num.9, 930-933,
68. W.Kkwestroo, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1959, **9**,67

# INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	El diagrama binario del sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
2	Esquema del horno de enducción	10
3	El factor de pérdida de materiales	17
4	La estructura de la espinela	19
5	Esquema de estructura de la espinela	19
6	Los dos octantes de la estructura del espinel	20
7	Las cercanías del catión, que está en los sitios octaédricos (B)	21
8	La cercanía del ión de oxígeno en la estructura de la espinela	22
9	La cercanía del anión en la estructura de espinela	24
10	Esquema del nivel electrónico del electrón d	34
11	La reacción en estado sólido entre los óxidos MgO y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44
12	Señales principales, obtenidos por la interacción del flujo de electrones acelerados contra la sustancia	54
13	Esquema en el general de las sondas de análisis de superficie	55
14	Fuerza interatómica vs. curva de distancia de separación entre punta y muestra	58
15	Fuerzas neta positivas y negativas sobre la viga	59
16	Microscopio de Fuerza Atómica en su modalidad de contacto	60
17	Geometría de la viga y la pinta	61
18	Curva de calentamiento y enfriamiento de las muestras en el	

horno convencional	70
19 La forma del crisol utilizado en la sinterización del espinel en el horno convencional	70
20 Aspecto de la muestra dentro del horno de microondas durante su procesamiento.	71
21 Esquema del crisol utilizado en la sinterización en el horno de microondas	72
22 Difractograma de la muestra número 1 calentada durante 15 horas	74
23 Diagrama termodinámico del sistema $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ para la temperatura $1400^{\circ}C$ .	76
24 La difractograma de la muestra de 15%mol hematita	77
25 Diagrama de fases en el sistema $Fe_2O_3-MgO-Al_2O_3$ a $1400^{\circ}C$ durante 15 horas	78
26 Dependencia entre las fases presentes con respecto al % molar del $Fe_2O_3$	79
27 Dependencia de la composición de la espinela con %mol de $Fe_2O_3$	80
28 Difractogramas del pico (111) para los diferentes celdas de la espinela: el pico $19.028^{\circ}$	82
29 Difractogramas del pico (111) para los diferentes parámetros de las celdas de la espinela sinterizadas en el horno convencional a temperatura $1400^{\circ}C$	83
30 El gráfico de distribución catiónica con respecto a la temperatura	86
31 La estructura celular en las muestras sinterizadas en el horno	

convencional	88
32 Imágenes del MEB de las muestras con (a) 0%mol de hematita; (b) 5%mol de hematita; (c) 10%mol; (d) 15%mol de hematita hechas a 20000X	89
33 Imagen del MEB a 5000X de una muestra con 20%mol Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizada en el horno convencional	91
34 Imagen de MEB a 35000X de una superficie de la muestra con 20%mol de hematita	91
35 Imagen de MFA barrido 1x1μm del crecimiento de un cristal mediante pasos repetidos en la muestra con 5% molar de hematita	92
36 Tres componentes de la energía del escalón	93
37 Los tamaños de granos en las muestras de : (a) 8%mol, (b) 10%mol de hematita	97
38 Imagen de MFA barrido 3x3μm de la muestra sinterizada en el horno convenciona con 15 % molar de hematita	98
39 (a)Estructura del cristal con el crecimiento frenándose constantemente en el plano b y absorbiendo intensivamente las impurezas; (b) estructura del cristal con el crecimiento acelerándose constantemente en el plano b, absorbiendo las impurezas	100
40 Captura de las impurezas al crecer el plano	101
41 Los escalones del crecimiento de la muestra con 5%mol de hematita	102
42 El crecimiento del cristal mediante los escalones con el ángulo de inclinación $\theta$	103

43	Las dislocaciones de borde que, en algunos casos, forman el dislizamiento de bordes (a) muestra con 20%mol de hematita, (b) 15%mol de hematita	104
44	Aspecto del crisol inmediatamente después de concluir una prueba de microondas	105
45	Base del crisol fundido en la muestra con 20%mol de hematita	106
46	Gráfica de calentamiento de las muestras con diferentes %mol de hematita	107
47	Difractogramas de rayos-X de las muestras con diferentes %mol de hematita: (a)de 5%mol; b) de 8%mol; c) de 10%mol; d)de 15%mol; e)de 20%mol.	109
48	Imagen de dos capas de la muestra con 8%mol de hematita sinterizada en el horno de microondas.	111
49	Los valores termodinámicos calculados para la espinela $MgAl_2O_4$ a temperatura 2000°C	112
50	Porcentaje de diferentes espinelas producidas en presencia de hematita	113
51	La imagen tridimensional de la estructura celular de la superficie del espinel en la muestra con el 20%mol de hematita	114
52	Imagen de la zona central de la muestra con 15%mol de hematita hecha por MEB.a 15000X	116

53	Imagen de MEB a 20000X de una muestra calentada por medio de microondas con 20%mol de hematita donde se pueden observar formaciones dendríticas incipientes en las fronteras de los granos	117
54	Imagen de MEB a 15000X de la superficie de la espinela con escalones de crecimiento con presencia de 20% molar de hematita.	118
55	Imágen por MFA barrido de 10x10µm de la superficie de la espinela con terrazas y escalones de crecimiento con 20% molar de hematita.	118
56	Imagen de MFA que muestra las diferentes alturas de los escalones de la muestra con 10%mol de hematita	119
57	Imagen de MFA barrido 3.5x3.5 µm de la saturación del escalón (muestra con 20%molde hematita)	120
58	Imagen de MFA barrido a 2.3x2.3 µm de la muestra con 10%mol de hematita producida mediante microondas	121
59	Imagen de MFA barrido a 2.3x2.3 µm donde se puede observar la cristalización orientada producida por microondas de la muestra con 5%mol de hematita.	121



# INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
I	Las propiedades físicas de periclasa (MgO)	7
II	Los materiales que utilizan en producción ladrillos refractarios	8
III	Productos del horno de inducción y sus ubicaciones	11
IV	Refractarios con espinel para el acero y aleaciones de alta temperatura	12
V	Los radios de algunos iones metálicos.	27
VI	Sitios tetraédricos u octaédricos en las diferentes espinelas	28
VII	La energía de ordenación ( $e^2/a$ )	30
VIII	La energía electrostática de la celda	32
IX	Estabilización en el campo cristalino	35
X	<i>Análisis químico del óxido de magnesio utilizado en este desarrollo</i>	65
XI	Análisis químico de óxido de hierro utilizado en este trabajo	65
XII	Composiciones de muestras utilizadas en la experimentación en el horno convencional y microondas	67
XIII	Análisis de difracción de rayos-X de las muestras con la composición 50%mol MgO - 50%mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes tiempos	74
XIV	Las fases presentes en el sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75
XV	Los parámetros de las celdas de espinelas	81
XVI	Energía de unión calculada para el espinel	93
XVII	Análisis de los cristales Mg(Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sinterizados en el horno	

convencional	99
XVIII Análisis de los planos diferentes de los cristales $Mg(Al,Fe)_2O_4$ sinterizados en un horno convencional con presencia de 20%mol de hematita.	99
XIX Análisis de las muestras con 50% molar MgO y 50% molar $Al_2O_3$ obtenidas por microondas en diferentes tiempos.	106
XX Las fases presentes en el sistema $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ producidos mediante microondas.	108
XXI Análisis de los cristales $Mg(Al,Fe)_2O_4$ sinterizados en el horno de microondas	115
XXII Análisis de los cristales en forma de dendritas	117

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Oxana Vasilievna Kharissova**

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias de la Ingeniería de Materiales

**Tesis:** INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA ESTRUCTURA DEL  
ESPINEL EN EL SISTEMA  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  SINTERIZADO  
EN HORNO CONVENCIONAL Y MEDIANTE MICROONDAS

**Datos personales:** Nació en la ciudad Sumy, URSS el 25 de febrero de 1969, hija de Vasiliy Fedorovich Khablenko y Olga Victirovna Chubur.

**Educación:** La Universidad Estatal de Moscú de M.V.Lomonosov, Lic.1988-1993 Crecimiento de cristales de heptatantaloniobatos en fase “fundida-sólida”; geoquímica con la especialidad de Cristalografía, M.C.1993-1994 Cristalización “solución-fundida” del corundum. Alumna del doctorado Ingeniería de Materiales FIME UANL, desde agosto 1998

**Experiencia profesional:** Investigadora, La Universidad Estatal de Moscú de M.V.Lomonosov, 1994-1995

**Publicaciones en congresos (con arbitraje):**

O.V.Kharissova, J.A.Aguilar, U.Ortiz, Effect of Fe on sintering of  $Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3$  spinel., Mat.Res.Soc. Symp.Proc., Nucleación and Growth Processes in Materials, 2000, Vol.580, p.106-110

U. Ortiz, O. Kharissova; J.A.Aguilar, M.Hinojosa, Influencia del hierro sobre el espinel  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  (Fe) mediante microondas, Idem., 2000, p.348-354

O.V. Kharissova, U.Ortiz, M.Hinojosa, Influence of Fe on the morphology of spinel in the system  $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ , Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Structure- Property Relationships of Oxide Surfaces and Interfaces., 2001 (por publicar)

**Publicaciones aceptados:**

U.Ortiz, J.A.Aguilar, O.Kharissova, Effect of iron over the magnesia-alumina spinel lattice, Journal of Advances in Materials and Materials Processing,2000, p.1-13

**Exposiciones:** Fall Meeting MRS, Boston, Ma., 1999

II Congress Inorganic Chemistry, Col. Station, TX, 2000

V Simposio de Ciencia y Tecnología , Monterrey, México, 2000

VI International Conference on Advanced Materials, Cancún, México, 2000

XXII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo, México, 2000

Fall Meeting MRS, Boston, Ma., 2000

I Congreso de Cristalografía, Guanajuato, México, 2000

VIII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica;2001

**Artículos enviados:**

J.Aguilar,U.Ortiz,O.Kharissova, Producing alumina- magnesia spinel with hematite as an additive at two temperatures., Solid State Sciences, Elsevier, 2000

J.Aguilar, O.Kharissova, U.Ortiz, Reliability of thermocouples in ceramics processing with microwaves: case spinel magnesia-alumina with hematite,Journal og Advances in Materials and Materials Processing, 2001



