

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**OBTENCION DE LA ESPINELA ALUMINATO DE
MAGNESIO SINTERIZADA A BAJA TEMPERATURA**

POR

ANA MARIA ARATO TOVAR

T E S I S

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2001

OBTENCION DE LA ESPINIELA ALUMINATA DE

MAGNESIO SINTERIZADA A BAJA TEMPERATURA

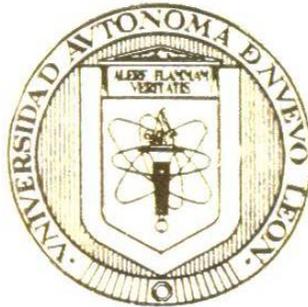
TD
Z5853
.M2
FIME
2001
.A72

107



1020147512

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**OBTENCION DE LA ESPINELA ALUMINATO DE
MAGNESIO SINTERIZADA A BAJA TEMPERATURA**

POR

ANA MARIA ARATO TOVAR

T E S I S

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

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2001



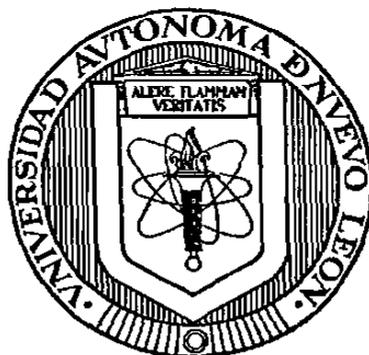
311079

TD
Z5853
•H2
FINE
2001
.A72



FONDS
TESIS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**



**OBTENCIÓN DE LA ESPINELA ALUMINATO DE
MAGNESIO SINTERIZADA A BAJA TEMPERATURA**

POR

ANA MARIA ARATO TOVAR

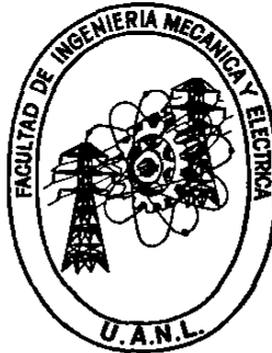
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE
MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2001

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**



**OBTENCIÓN DE LA ESPINELA ALUMINATO DE
MAGNESIO SINTERIZADA A BAJA TEMPERATURA**

POR

ANA MARIA ARATO TOVAR

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE
MATERIALES**

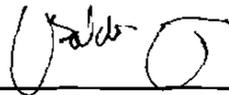
CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2001

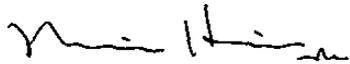
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Obtención de la espinela aluminato de magnesio sinterizada a baja temperatura”** realizada por la M.C. Ana María Arato Tovar sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



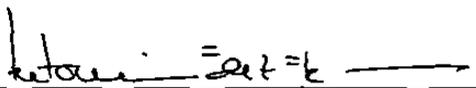
Asesor
Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



Coasesor
Dr. Moisés Hinojosa Rivera



Coasesor
Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



Coasesor
Dr. Antonio Fernández Fuentes



Coasesor
Dr. Boris I. Kharisov



Vó. Bo.
M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza; Nuevo León. Agosto de 2001.

DEDICATORIA

Al Gran Arquitecto del Universo

A mi Madre

María Teresa Tovar Vda. de Arato

A la grata Memoria de mi Padre

Gabriel Arato Cabello

A mis Hermanos

Gabriel
Alejandro
Esteban
Margarita
Ricardo
Miguel
Jesús Jaime
Carlos Fernando
María Teresa
Rosa Isela
Mario Alberto
Héctor Rodolfo
Norma Mireya

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y dentro de ella a mis maestros y compañeros.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, expreso mi agradecimiento por su asesoría, su comprensión, su paciencia, acertados consejos y tiempo brindado en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Moisés Hinojosa Rivera, por su incalculable ayuda proporcionada para la elaboración de este trabajo, por su motivación siempre brindada.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib, por sus valiosos comentarios para mejorar este material, por su excelente trato, por su amistad.

A los Doctores Antonio Fernández Fuentes y Boris I. Kharisov por su valiosa participación en la revisión de este trabajo, así como sus sugerencias.

Al Dr. Carlos Guerrero, por su cooperación y apoyo recibido.

Al Dr. Alberto Pérez, por su apoyo y motivación.

A todas las personas que participaron de alguna u otra forma en este trabajo.

A todos mis amigos y amigas que me acompañaron durante mis estudios dentro y fuera del DIMAT.

INDICE

<i>Dedicatoria</i>	<i>i</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>ii</i>
<i>Indice de tablas</i>	<i>v</i>
<i>Indice de figuras</i>	<i>vi</i>
RESUMEN	1
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	10
2.1 Introducción	10
2.2 ¿Qué es la espinela?	10
2.3 ¿Cómo se han obtenido las espinelas?	20
CAPITULO 3. FUNDAMENTOS DEL SINTERIZADO	28
3.1 Fenómenos del sinterizado	28
3.2 Mecanismos de transporte	32
3.3 Crecimiento de grano	35
CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
4.1 Introducción	38
4.2 Objetivo de los experimentos	38
4.3 Materias primas utilizadas	39
4.4 Equipo utilizado	41
4.4.1 Horno	41
4.4.2 Microscopía óptica y análisis de imágenes	42
4.4.3 Microscopía electrónica de barrido	42
4.4.4 Difractometría de rayos X	43
4.4.5 Medición de Microdureza	43
4.4.6 Análisis térmico diferencial	43
4.4.7 Densidad	44

4.5 Descripción de las pruebas	44
CAPITULO 5. RESULTADOS	46
5.1 Introducción	46
5.2 Análisis de las materias primas	46
5.3 Resultados de los experimentos realizados	50
5.4 Experimentos con alúmina de 0.3 μm	54
5.5 Difractometría de rayos X	56
5.6 Microscopía óptica	66
5.7 Medición de microdureza	69
5.8 Microscopía electrónica de barrido	70
5.9 Análisis térmico diferencial	74
CAPITULO 6. DISCUSIÓN	78
6.1 Introducción	78
6.2 Análisis de las materias primas	78
6.3 Resultados de los experimentos realizados	79
6.4 Experimentos con alúmina de 0.3 μm	85
6.5 Difractometría de rayos X de las muestras con Alúmina de 0.3 μm	86
6.6 Microscopía óptica	88
6.7 Microdureza	89
6.8 Microscopía electrónica de barrido	90
6.9 Análisis térmico diferencial	92
CAPITULO 7. CONCLUSIONES	94
7.1 Conclusiones	94
REFERENCIAS	95
ANEXOS	

Lista de Tablas

Número	Descripción	Página
Tabla 2.2.1	Propiedades físicas y químicas de la espinela	13
Tabla 2.3.1	Composición química y propiedades físicas de Polvos de espinela calcinada	27
Tabla 3.2.1	Mecanismos para el transporte de masa	34
Tabla 4.3.1	Análisis químico del $MgCO_3$ utilizado	39
Tabla 4.3.2	Análisis químico del Al_2O_3 utilizado	40
Tabla 4.3.3	Análisis químico del $CaCO_3$ utilizado	40
Tabla 5.3.1	Experimentos sin contenido de aditivo	52
Tabla 5.3.2	Experimentos realizados con muestras que contenían $CaCO_3$	53
Tabla 5.4.1	Experimentos con alúmina de $0.3 \mu m$	54
Tabla 5.7.1	Valores de microdureza Vickers de diferentes muestras	69
Tabla 6.3.1	Cantidad de fase obtenida en centímetros	82
Tabla 6.3.2	Densidades obtenidas usando presiones diferentes	83

Lista de Figuras

Número	Descripción	Página
Fig. 1.1	Proceso de fabricación del acero (se observan los cucharones en la parte encerrada por el círculo azul)	3
Fig. 1.2	El cucharón de fundición de acero se muestra en la Parte superior de la imagen	4
Fig. 1.3	Esquema del proceso de la elaboración del vidrio	6
Fig. 1.4	Vistas de un horno rotatorio para la elaboración del cemento	7
Fig. 1.5	Proceso de la elaboración del cemento	8
Fig. 2.2.1	Formación de la espinela por difusión	11
Fig. 2.2.2	Diagrama de equilibrio para el sistema $MgO-Al_2O_3$	12
Fig. 2.2.3	Los lugares de los sitios intersticiales en las estructuras cristalinas comunes	14
Fig. 2.2.4	Estructura esquemática de la espinela a) redes unitarias b) redes parciales de la estructura espinela	15
Fig. 2.2.5	a) Celda I de la estructura espinela; b) un catión de Mg en el centro del subcubo	16
Fig. 2.2.6	a) Celda II de la estructura espinela; b) un núcleo en la celda	16
Fig. 2.2.7	Estructura cristalina de aluminato de magnesio	17
Fig. 2.2.8	Dimensiones de red de la espinela sintética	18
Fig. 2.3.1	Gráfica de la variación de la densidad en función de la cantidad de alúmina	20

Fig. 2.3.2	Diagrama de flujo para la fabricación de espinela sinterizada	26
Fig. 3.1.1	Esquema que muestra la formación y crecimiento del cuello en un modelo de dos partículas	30
Fig. 3.1.2	Desarrollo de las ligaduras entre las partículas durante el proceso de sinterizado	30
Fig. 3.1.3	Poros aislados en un cerámico después del crecimiento de grano	32
Fig. 3.2.1	Varias rutas del transporte de masa durante el sinterizado	33
Fig. 3.3.1	Microestructura de un cerámico, las curvaturas de las fronteras de grano están marcadas con las flechas	36
Fig. 4.4.1	Horno eléctrico	41
Fig. 5.2.1	Análisis térmico diferencial del carbonato de magnesio	47
Fig. 5.2.2	Análisis térmico diferencial del carbonato de calcio	48
Fig. 5.2.3	Análisis térmico diferencial del óxido de magnesio	49
Fig. 5.3.1	Tamaño de las muestras obtenidas después de prensarlas	50
Fig. 5.3.2	Estereografía de la muestra comprimida antes de ser calentada	51
Fig. 5.3.3	Estereografía de la muestra comprimida y calentada a 1400° C Durante 6 horas	51
Fig. 5.3.4	Gráfica de la cantidad en moles contra densidad. Datos tomados De la tabla 4.3.2	55
Fig. 5.5.1	Difractograma de espinela pura comercial	56
Fig. 5.5.2	Difractograma de muestra calentada a 950° C por 34 horas	57
Fig. 5.5.3	Difractograma de Al ₂ O ₃ y MgO en proporción molar 1 1	58
Fig. 5.5.4	Difractograma de Al ₂ O ₃ y MgCO ₃ 1 1 molar	59
Fig. 5.5.5	Difractograma de la muestra 11, tabla 5.3.2 con 0.02 moles	

	De CaCO_3 a 1400°C durante 16 horas	60
Fig. 5.5.6	Difractograma de la muestra 12 con 0.0225 moles de CaCO_3 mantenida a 1400°C durante 16 horas	61
Fig. 5.5.7	Difractograma de la muestra 13 con 0.25 moles de CaCO_3 mantenida a 1400°C durante 16 horas	62
Fig. 5.5.8	Difractograma de una muestra con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$	63
Fig. 5.5.9	Difractograma de una muestra con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ y MgCO_3 calentada a 900°C durante una hora	64
Fig. 5.5.10	Difractograma de la muestra 4 con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$. El MgCO_3 y el CaCO_3 calentados a 900°C durante una hora	65
Fig. 5.6.1	Imagen obtenida mediante microscopía óptica del MgAl_2O_4 comercial, la cual es la muestra de referencia (20X)	66
Fig. 5.6.2	Microscopía óptica de la muestra 12 (20 X)	67
Fig. 5.6.3	Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la muestra 13 (20 X)	67
Fig. 5.6.4	Microscopía óptica de la muestra 1 (10 X), tabla 5.4.1	68
Fig. 5.6.5	Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la muestra 4 tabla 5.4.1 (10 X)	68
Fig. 5.8.1	Imagen de la matriz de aluminato de magnesio y zonas de alúmina sin reaccionar	70
Fig. 5.8.2	Cristales de espinela rodeando la fase de MgO	71
Fig. 5.8.3	Los difractogramas muestran las mismas fases en las zonas blancas y negras	72
Fig. 5.8.4	Matriz de aluminato de calcio con cantidades pequeñas de calcio	73
Fig. 5.9.1	Gráfico obtenido en el Analizador térmico Diferencial de la espinela no tratada térmicamente	74

Fig. 5.9.2	Gráfico obtenido en el Analizador Térmico Diferencial. Muestra de espinela prensada sin tratamiento térmico	75
Fig. 5.9.3	Gráfico obtenido en el Analizador Térmico Diferencial de una muestra comercial	76
Fig. 5.9.4	Gráfico obtenido en el Analizador Térmico Diferencial correspondiente a la muestra 16	77
Fig. 6.3.1	Difractograma típico de las muestras calentadas a 900° C	80
Fig. 6.3.2	Cantidad de fase presente en los difractogramas de las muestras 11,12 y13 a) fase mayenita b) periclasa c)Aluminato de calcio	84
Fig. 6.5.1	Expansión térmica de óxidos ternarios	87
Fig. 6.7.1	Dureza Vickers de las muestras producidas y de la espinela Comercial (EC)	89
Fig. 6.8.1	Microestructura de la fase β'' - Alúmina	90
Fig. 6.8.2	Micrografía de la textura del forro de refractario de Al_2O_3 - MgO después de 80 calentamientos [1]	91

RESUMEN

Los altos costos energéticos, aunados a la contaminación del medio ambiente por los productos que contienen cromo han motivado a los fabricantes de refractarios para recubrimientos de hornos a buscar alternativas de reemplazo para los materiales que representan un riesgo para la salud. La espinela de aluminato de magnesio es una alternativa para sustituir a los productos de cromo en los hornos para la producción de cemento. Este trabajo reporta el efecto de la adición de carbonato de calcio en la obtención de espinela de aluminato de magnesio sinterizada a baja temperatura. Se estudiaron muestras 1:1 molar de carbonato de magnesio y alúmina con diferentes concentraciones de mineralizador. Las pruebas se efectuaron en un horno eléctrico a 1400° C. Se determinaron las fases mediante difracción de rayos X. Las microestructuras fueron caracterizadas utilizando microscopía óptica, análisis de imágenes y microscopía electrónica de barrido. Los resultados demostraron que el material consiste principalmente de espinela de aluminato de magnesio y un pequeño porcentaje de aluminato de calcio. Se logró obtener espinela sinterizada con una densidad de 3.19 g/cm³ con un tiempo de calentamiento de 5 horas a 1400° C.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La espinela es un material cerámico refractario de alto desempeño que ha despertado un creciente interés en la industria, a su vez esta situación ha impulsado su estudio con miras al desarrollo de procesos más eficientes y económicos para su producción y optimización. Este desarrollo no puede sustentarse sin la investigación científica de los fenómenos básicos involucrados en cada una de las etapas de los diferentes procesos actualmente en desarrollo.

Tres grandes industrias como son la acerera, la del vidrio y la cementera han estudiado las ventajas que proporciona el utilizar material refractario espinela de magnesita - alúmina.

Industria siderúrgica

Por un lado los requerimientos de calidad de los clientes por acero fundido limpio y por otro lado la escasez de materia prima de circón ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) ha motivado a los investigadores [1,2,3] a desarrollar nuevos materiales refractarios para recubrir los cucharones para transportar el acero en la metalurgia secundaria, Figuras 1.1 y 1.2. Ellos encontraron que agregando espinela de aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$)

a la alta alúmina en los recubrimientos de las ollas de vaciado se obtienen altas resistencias al descascarillado en calentamientos repetidos y bajo condiciones severas de operación. También se logró suprimir la penetración de la escoria dentro de los ladrillos de alta alúmina con la adición de 10 a 30 % de espínela. En otros trabajos quedó evidenciado que la adición de espínela es más efectiva cuando se usa espínela de tamaño de grano fino [1,2,4]. Se demostró que la vida de los recubrimientos en las ollas de vaciado de acero con refractarios fundidos de circón - sílice, resistieron 100 calentamientos y los de alúmina-espínela más de 150 [4]. Por lo anterior se remarca que en los refractarios de alúmina-espínela su resistencia representa un 50% superior a la mostrada por los refractarios de circón- sílice.

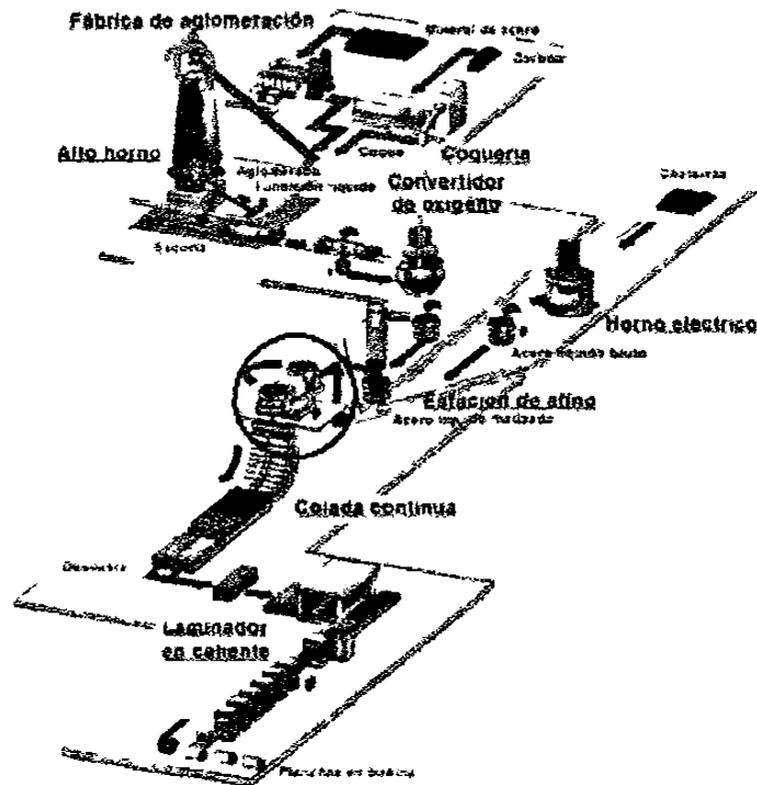


Figura 1.1 Proceso de fabricación del acero (se observa las ollas de vaciado en la parte encerrada por el círculo azul).

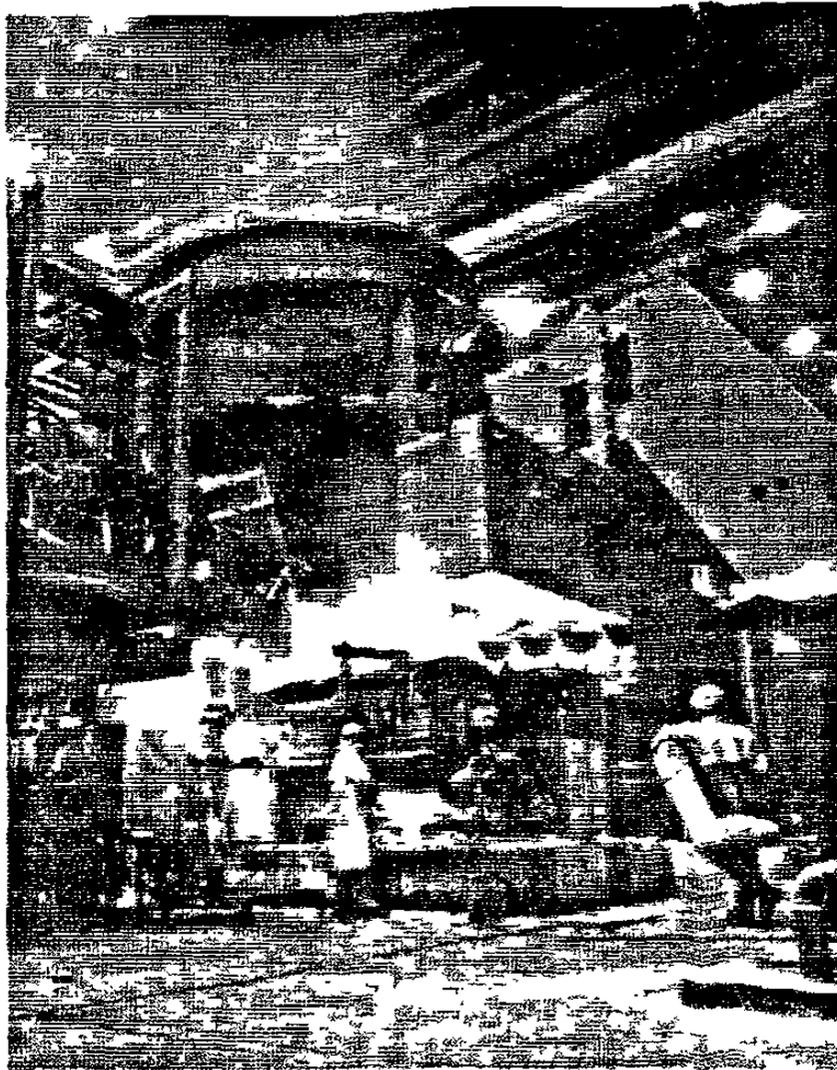


Figura 1.2 La olla de vaciado de acero se muestra en la parte superior de la imagen.

Industria del vidrio

El área de altas temperaturas en las cámaras regenerativas de los hornos de vidrio, Figura 1.3, representa un foco de debilidad que afecta considerablemente la vida de servicio del tanque. Mientras que las partes sucias de la mezcla alimentada se fijan sobre las capas superiores de las cámaras regenerativas, en el área de las temperaturas altas se encuentran los componentes volatilizados de la mezcla alimentada y los productos de los combustibles que atacan los ladrillos refractarios. De especial importancia es el ataque por los sulfatos alcalinos y óxidos, así como también el ataque del trióxido de azufre. Se han usado para esta área ladrillos que contienen corundum, ladrillos de forsterita, y ladrillos de cromo-spinela. Los ladrillos anteriormente mencionados están sujetos a un alto desgaste por los sulfatos alcalinos. Por otro lado, influyen también los procesos cíclicos de temperatura que involucran cambios de estado como la condensación, vaporización, solidificación y fusión de los sulfatos alcalinos infiltrados dentro de los ladrillos. El punto de fusión de los sulfatos alcalinos (Na_2SO_4) es de 884°C , esto conduce a debilitar la estructura del ladrillo y a reducir la resistencia al descascarillado, por tal motivo pueden tomar lugar fenómenos de corrosión causados por las reacciones químicas [5].

Un estudio sistemático [5] del refractario con composición de espinela de aluminato de magnesio aplicada en las áreas intermedias de las cámaras regenerativas del horno de vidrio mostró que la mejor resistencia a la corrosión pertenecía a 100 % espinela y la mejor resistencia al choque térmico correspondía a la composición 25 % de espinela de aluminato de magnesio y 75 % de alúmina.

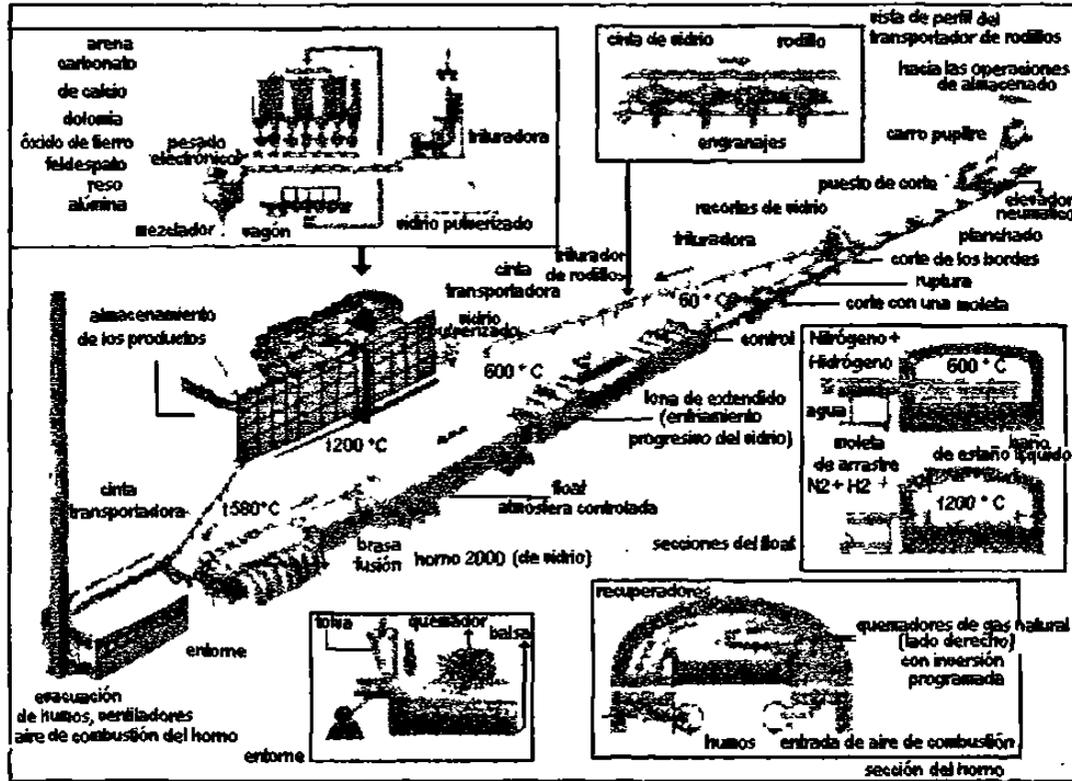


Figura 1.3 Esquema del proceso de la elaboración de vidrio

Industria del cemento

En esta industria también se han aplicado refractarios de espinela. Es pertinente mencionar que aspectos relativos a la evolución tecnológica de los hornos rotatorios, Figura 1.4 y 1.5, han impulsado el uso de refractarios con contenido de espinela. Los cambios tecnológicos en los hornos rotatorios para la producción del cemento han sido: cambios de hornos largos, húmedos y secos a unidades más cortas de precalentadores y precalcinaidores. Para optimizar el uso de los hornos se ha tenido la necesidad de diversificar los tipos de clinker hechos en la misma unidad, lo que ha incrementado también el rendimiento total de la producción. Además con el encarecimiento de los energéticos se han buscado rutas alternas para utilizar otros combustibles que logren más alta eficiencia del calor.

Debido a dichos cambios el recubrimiento refractario de los hornos se expone a esfuerzos crecientes motivados por: El incremento en la carga térmica de la sección transversal del horno, un aumento del desgaste por el mecanismo abrasivo del forro del horno en la zona de transición. Además se han observado cambios abruptos en la cantidad de fase líquida, efectos cada vez más importantes de los llamados "esfuerzos químicos", ligados a su vez a las modificaciones de la densidad, viscosidad y tensión superficial. Existe también un incremento drástico en la cantidad de sulfatos alcalinos y de circulación de cloruros presentes en el horno. Se tiene mayor incidencia de condiciones reductoras en las zonas calientes [6,7]. Todo esto representa condiciones de mayor exigencia para las cuales los refractarios basados en espinela muestran un fuerte potencial.

Actualmente se utilizan ladrillos de magnesia-cromo o magnesia-alúmina, sin embargo se presentan problemas con su uso, debido a que los productos de cromo están siendo gradualmente prohibidos por las reglamentaciones ambientales y que los productos de magnesia-alúmina no funcionan adecuadamente como se esperaba [6,8,9]. Lo anterior ha obligado a usar ladrillos de espinela de aluminato de magnesio en las zonas de transición de los hornos de cemento. Las ventajas principales de los ladrillos de espinela de aluminato de magnesio en los hornos rotatorios pueden resumirse como sigue: alta resistencia a los esfuerzos termomecánicos, baja expansión térmica, químicamente resistente a los depósitos de sulfuros y álcalis, alta resistencia a los cambios en la atmósfera del horno, bajo contenido de óxidos secundarios y eliminación de riesgos de agentes carcinogénos asociados a la cromita.

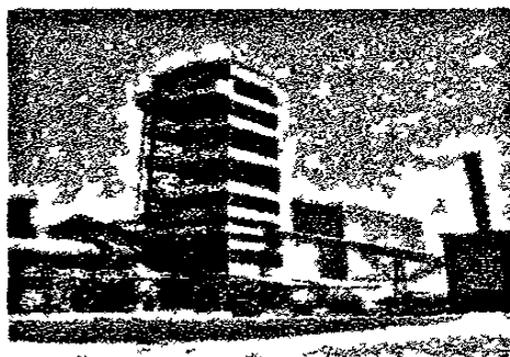
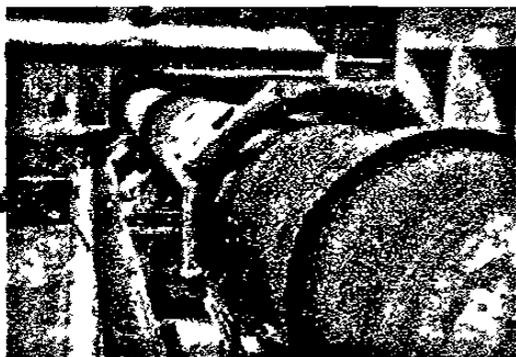


Figura 1.4 Vistas de un horno rotatorio para elaboración de cemento

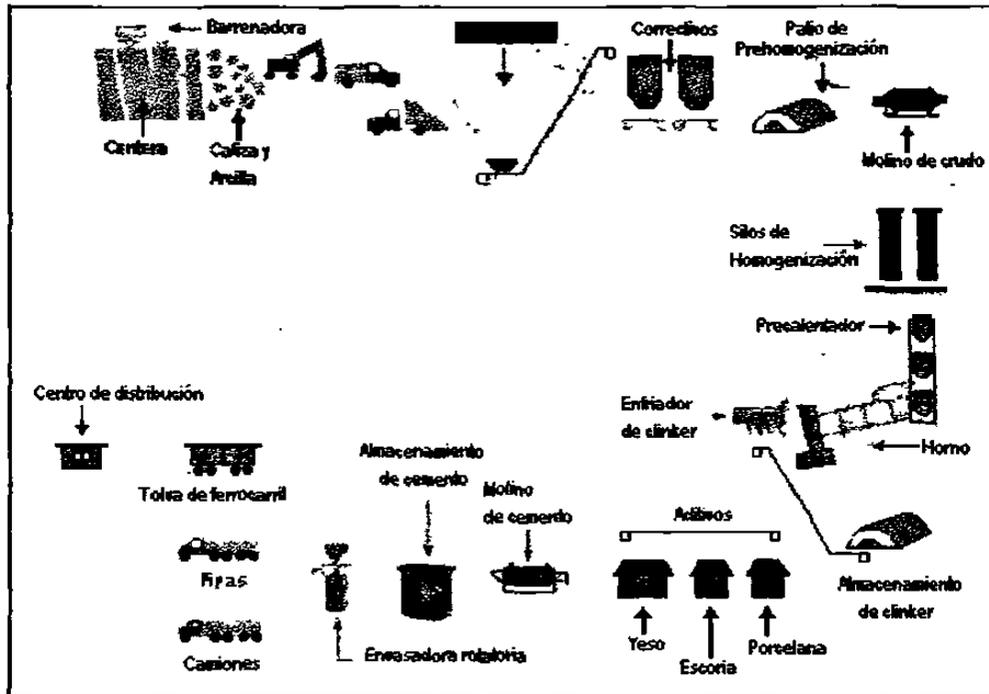


Figura 1.5 Proceso de elaboración de cemento

Potencialidades de la espinela

De la discusión anterior se desprende que la espinela de aluminato de magnesio posee una combinación ventajosa e interesante de propiedades: alto punto de fusión, alta resistencia al ataque químico, potencialmente alta resistencia mecánica en un amplio intervalo de temperatura, bajas pérdidas eléctricas, lo que lo hace un refractario importante, electroaislante, y material estructural con aplicaciones en metalurgia, electrotecnia e industrias radio técnicas [10].

Las espinelas de magnesio-alúmina ofrecen a las manufactureras de formas especiales (formas vaciadas) para la industria del acero, un número de beneficios, los más significantes son el excelente cambio lineal permanente y cambio de volumen permanente de productos hechos con espinela sinterizada [4].

La espinela no existe de manera abundante en la naturaleza, al menos en los grados aprovechables por la industria refractaria. Las espinelas disponibles en el mercado se componen por lo general de materiales sintéticos, lo que los convierte en materiales costosos, limitando su utilización en grandes cantidades. Los procesos industriales actuales mediante los cuales se produce la espinela sinterizada exigen temperaturas típicamente del orden de 1800° C- 2000° C, para poder producir cantidades sinterizadas en un tiempo razonable, son procesos de alto costo.

En vista de la problemática esbozada, en este trabajo abordamos la misión de explorar metodologías de obtención de espinela sintética sinterizada a temperaturas más bajas que las empleadas en los procesos existentes. Para lograr realizar esta aportación, en esta investigación proponemos partir de carbonato de magnesio y alúmina, empleando un aditivo. Nuestra hipótesis sugiere que la adición de carbonato de calcio permitirá obtener directamente espinela sinterizada a una temperatura alrededor de 1400° C. Esta disminución de la temperatura permitiría un importante ahorro en el consumo de energía, prolongar la vida útil de los hornos y la obtención de un material de menor costo.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

El presente capítulo resume la búsqueda que se realizó sobre el origen de la espinela de aluminato de magnesio, sus propiedades y los diferentes métodos de obtención que se han desarrollado a través del tiempo, siempre con el afán de *mejorar el producto* y reducir los costos de producción.

2.2 ¿Qué es la Espinela?

Es un mineral natural encontrado en pequeños depósitos. Se forma por reacción del estado sólido entre el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de aluminio (Al_2O_3) produciendo espinela de aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$). Es representativo de una gran familia de compuestos análogos, la mayoría en forma de soluciones sólidas isomorfas en las cuales A y B pueden variar y responden a la fórmula AB_2O_4 . Cuando dos cristales de MgO y Al_2O_3 están en íntimo contacto a través de una cara, Figura 2.2.1, y después de un apropiado tratamiento térmico, los cristales reaccionan parcialmente para formar una capa de espinela en la interfase. El espesor de la capa x de espinela se incrementa con el tiempo t y esta dada por la ecuación:

$$x^2 = k_1 t \quad (1)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad la cual puede ser expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp (- Q/RT) \quad (2)$$

Donde Q es la energía de activación de la reacción. Si Q es siempre positiva, la rapidez de la reacción se incrementa al aumentar la temperatura. La ecuación (1) es llamada ley parabólica y es válida para reacciones que están controladas por la difusión de átomos y iones. Mientras se mantenga localmente la neutralidad eléctrica, la fase espinela se forma por la difusión de iones Al^{3+} hacia el MgO y iones Mg^{2+} hacia la Al_2O_3 [12,13,14].

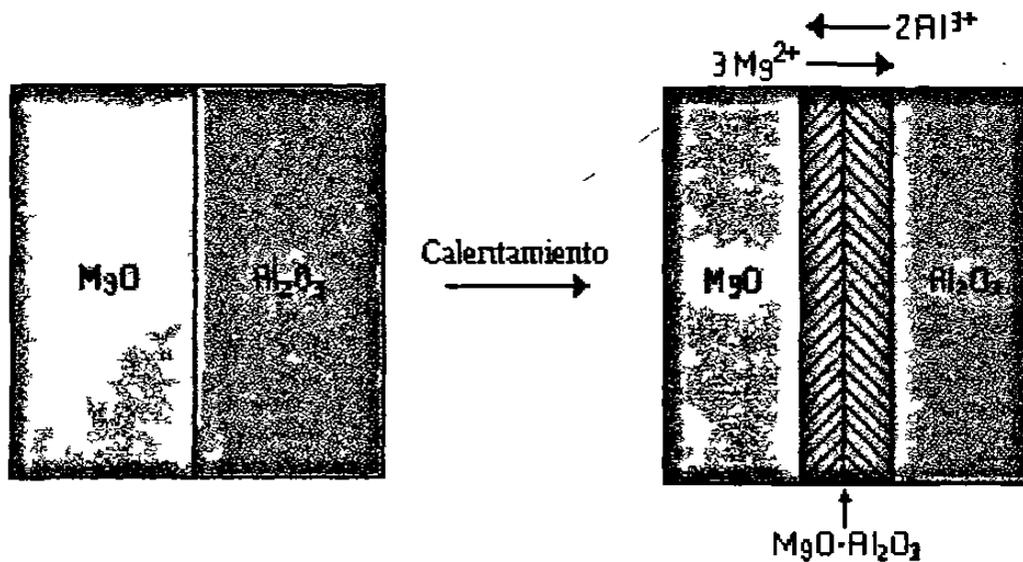


Figura 2.2.1 Formación de espinela por difusión.

En el sistema binario formado por MgO y Al₂O₃ de la Figura 2.2.2, se forma un compuesto intermedio en equilibrio que es la espinela (MgAl₂O₄). También se observa que la espinela se obtiene en un amplio rango de composiciones, en lugar de una composición fija. Esto es, la espinela es no-estequiométrica para composiciones que sean diferentes de 50% molar de Al₂O₃ - 50% molar de MgO. El sistema MgO - Al₂O₃ es de considerable interés para los tecnólogos de los refractarios, porque la espinela es un refractario propiamente dicho, y además porque no muestra fase líquida formada con ninguna de las mezclas puras de MgO y Al₂O₃ a temperaturas por debajo de los 1900° C [5,15,16]. Hay una extensa solución sólida de Al₂O₃ en espinela y alcanza un máximo en 85% molar de Al₂O₃ a 1860° C y una solución sólida más limitada de MgO en espinela alcanzando un 62% de MgO a 1995° C. Las propiedades físicas y químicas de la espinela de aluminato de magnesio (MgAl₂O₄) se resumen en la Tabla 2.2.1.

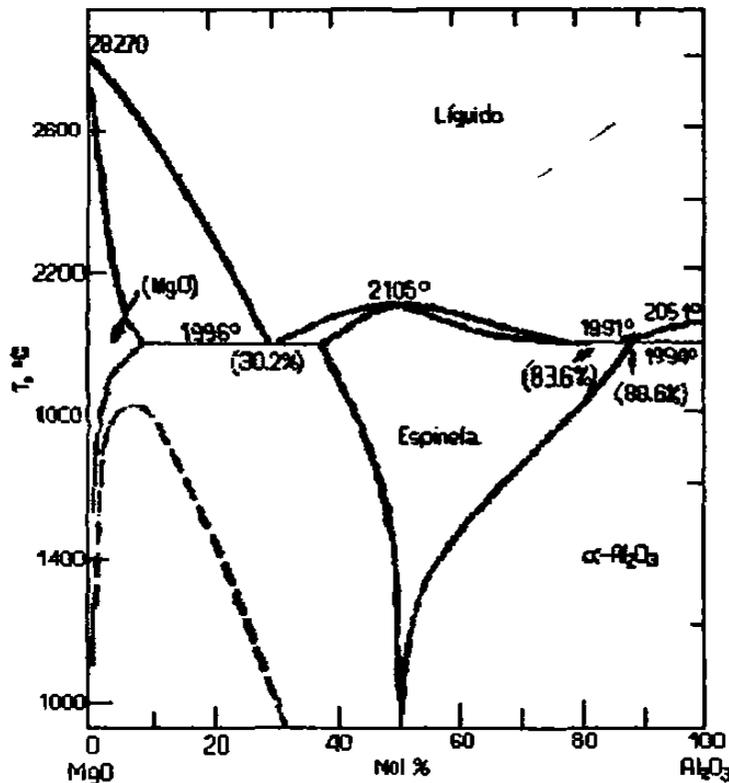


Figura 2.2.2 Diagrama de equilibrio para el sistema MgO - Al₂O₃ [17]

Tabla 2.2.1 Propiedades físicas y químicas de la espinela

Fórmula química:	MgAl₂O₄
	<i>peso molecular 142.26 g</i>
Composición:	<i>Oxígeno 44.98 %.</i>
	<i>Aluminio 37.93 %</i>
	<i>Magnesio 17.08 %</i>
<i>Origen del nombre: Posiblemente del Latin, spina (espina) debido a la forma de cristales puntiagudos similares a espinas.</i>	
Propiedades físicas	
<i>Sistema cristalino:</i>	<i>cúbico</i>
<i>Pureza de fase:</i>	<i>100 % espinela</i>
<i>Dureza Mohs:</i>	<i>8</i>
<i>Punto de fusión:</i>	<i>2135° C</i>
<i>Densidad:</i>	<i>3.57 g/cm³</i>
<i>Índice de refracción:</i>	<i>1.718 - 1.723</i>
<i>Tamaño de partícula promedio,</i>	
<i>preparada químicamente de polvos</i>	
<i>cerámicos:</i>	<i>3 μm</i>
<i>color:</i>	<i>sin color, rojo, azul, verde, ó café.</i>

Dos tipos de huecos se forman en las estructuras espinela: octaédricos y tetraédricos, Figura 2.2.3. Para una subcelda de esta estructura hay cuatro átomos de oxígeno, cuatro intersticios octaédricos y ocho intersticios tetraédricos, lo que hace un total de doce intersticios para ser llenados por 3 cationes, uno divalente (Mg⁺²) y 2 trivalentes (Al⁺³) [18,19,20,21].

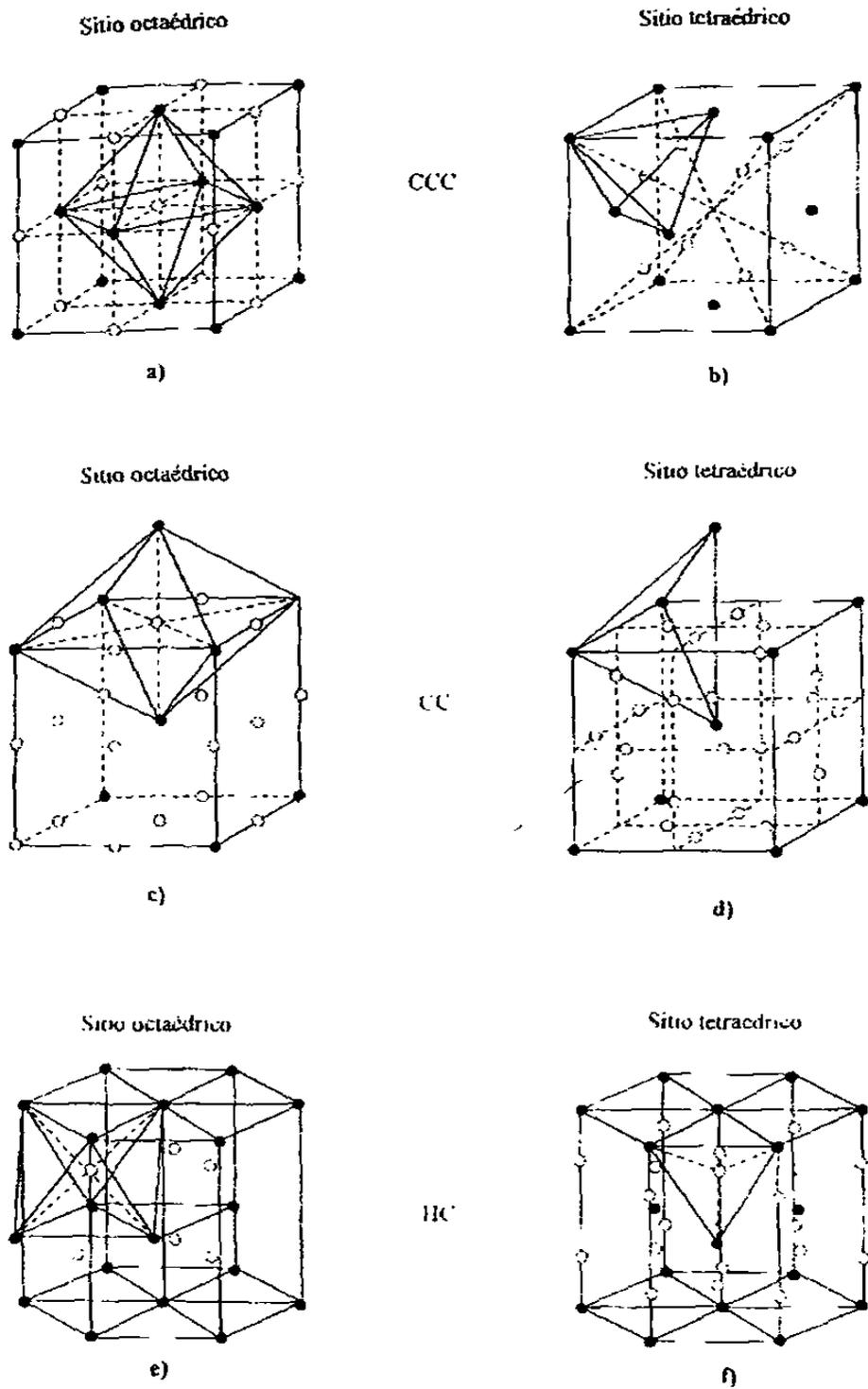


Figura 2.2.3 Los lugares de los sitios intersticiales en las estructuras cristalinas comunes: a) sitios octaédricos en la CCC; b) sitios tetraédricos en la CCC; c) sitios octaédricos en la CC; d) sitios tetraédricos en la CC; e) sitios octaédricos en la HC; y f) sitios tetraédricos en la HC [22].

Se puede esquematizar la estructura de la espinela como un cubo que contiene ocho cubos más pequeños como se muestra en la Figura 2.2.4(a).

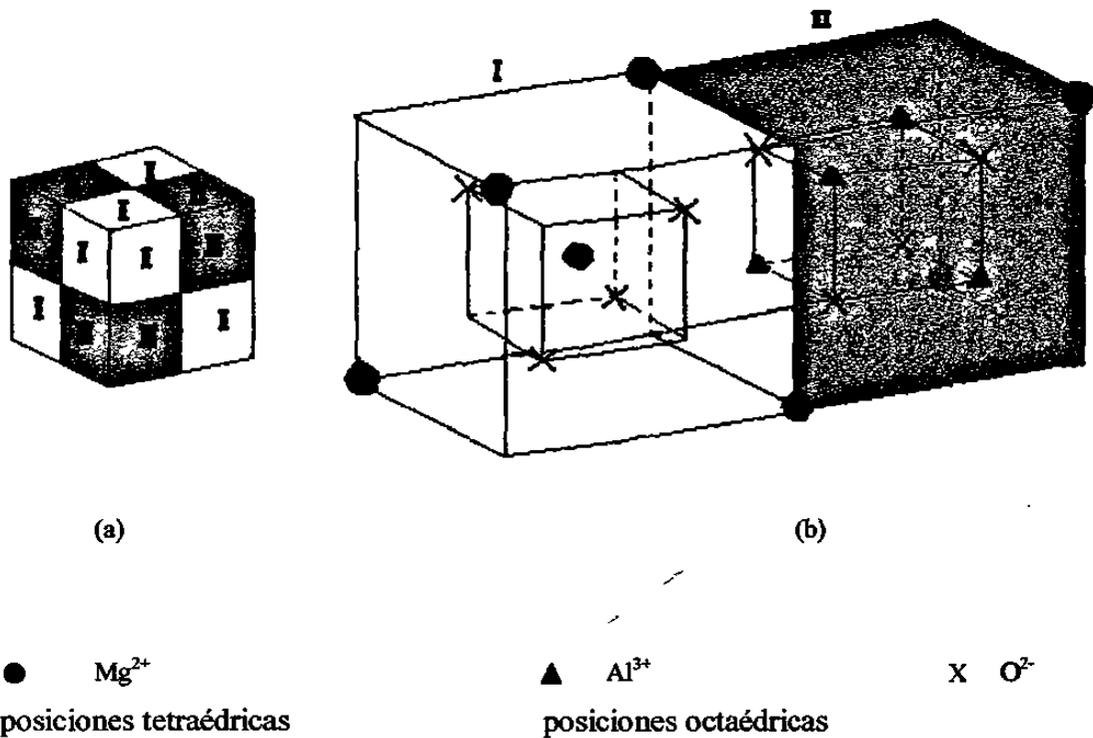


Figura 2.2.4 Estructura esquemática de la espinela. a) redes unitarias b) redes parciales de la estructura espinela.

Los cubos más pequeños pueden ser clasificados en dos tipos I y II. En los subcubos I, el catión divalente (Mg^{+2}) ocupa la mitad de las ocho esquinas opuestas, como se puede ver en la Figura 2.2.5(a). En el centro del subcubo el (Mg^{+2}) se encuentra rodeado por cuatro aniones que están localizados diagonalmente, de esta manera los cationes quedan en posición tetraédrica con los cuatro aniones (O^{-2}) Figura 2.2.5(b).

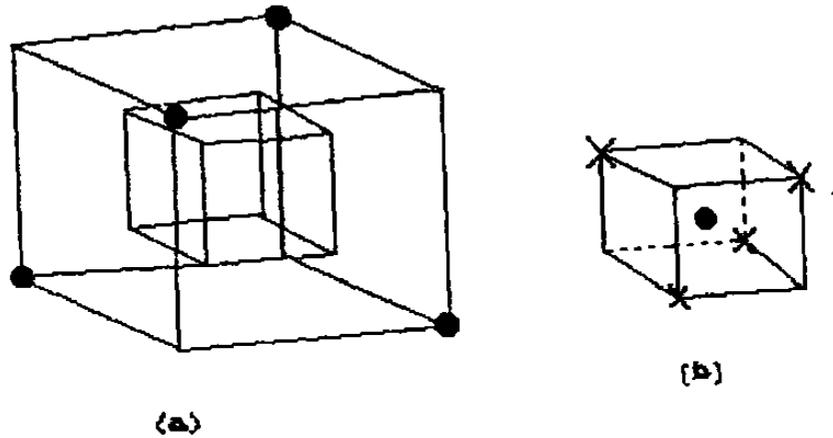


Figura 2.2.5 (a) Celda I de la estructura espinela; (b) un catión de Mg en el centro del subcubo.

En los subcubos II, el catión A divalente (Mg^{+2}), ocupan la mitad de las ocho esquinas diagonalmente como se muestra en la Figura 2.2.6(a). El subcubo contiene un núcleo el cual consiste de cuatro cationes B trivalentes (Al^{+3}) localizados diagonalmente, y en las cuatro esquinas restantes se encuentran cuatro aniones (O^{-2}), por consiguiente los cationes B trivalentes (Al^{+3}) quedan en posiciones octaédricas con respecto a los aniones, figura 2.2.6 (b).

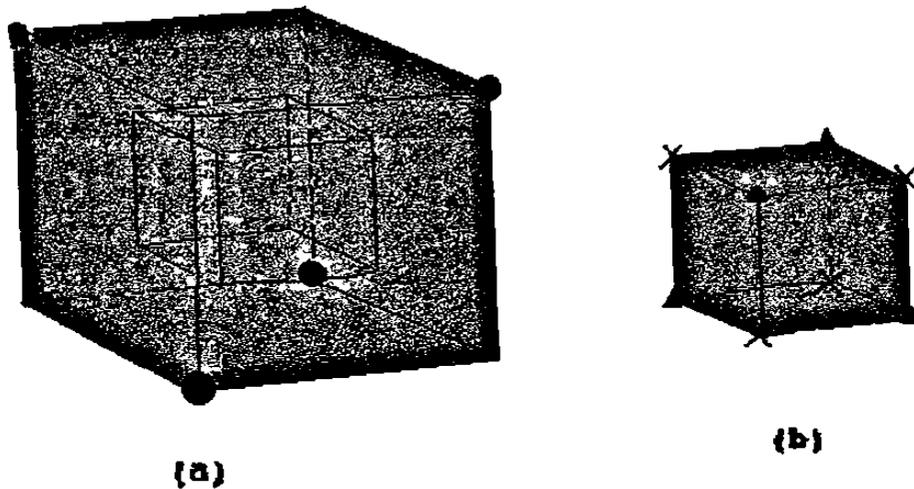


Figura 2.2.6 (a) Celda II de la estructura espinela; (b) un núcleo en la celda

Se deduce de las figuras anteriores que hay un total de ocho cationes (Mg^{+2}) coordinados tetraédricamente, 16 cationes (Al^{+3}) coordinados octaédricamente y 32 aniones (O^{-2}) en una celda de la estructura espinela. Por lo tanto la celda unitaria de estructura espinela puede ser denotada por $()_8 []_{16} X_{32}$, donde: $()$ es el sitio del catión coordinado tetraédrico, y $[]$ el sitio del catión coordinado octaédrico [23].

La celda elemental de espinela contiene ocho moléculas de $MgAl_2O_4$, por lo tanto contiene ocho iones de Mg, dieciséis iones de Al y treinta y dos iones de O, dando un total de cincuenta y seis iones. La Figura 2.2.7 corresponde a la estructura cristalina de la espinela de aluminato de magnesio [19].

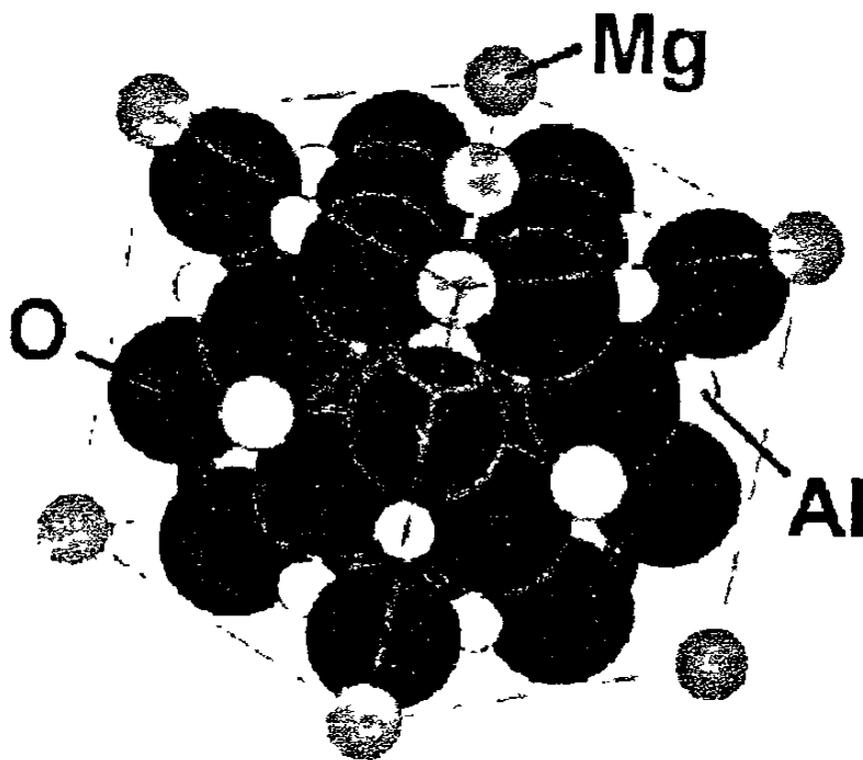


Figura 2.2.7 Estructura cristalina de espinela de aluminato de magnesio

En la estructura espinela la distribución de los cationes sobre los sitios A y B puede variar. Cuando los cationes se arreglan como en la fórmula $(A)[B]_2O_4$, se dice que es la estructura normal. Cuando el 50% de los cationes son intercambiados con los cationes A para dar el arreglo $B[AB]O_4$, la estructura se dice que es inversa. El grado de inversión g , es cero para la estructura normal y uno para la estructura inversa.

La familia de los compuestos espinela es grande porque A, B y X pueden ser representados por muchos tipos diferentes de cationes y aniones con varios estados de valencia de tamaño similar tales como Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Por ejemplo, cromita $FeCr_2O_4$, magnesio ferrita $MgFe_2O_4$, Franklinita $ZnFe_2O_4$, magnetita $FeFe_2O_4$, hercinita $FeAl_2O_4$, gahnita $ZnAl_2O_4$. La Figura 2.2.8 presenta los resultados de las mediciones del tamaño de red sobre las espinelas sintéticas [15].

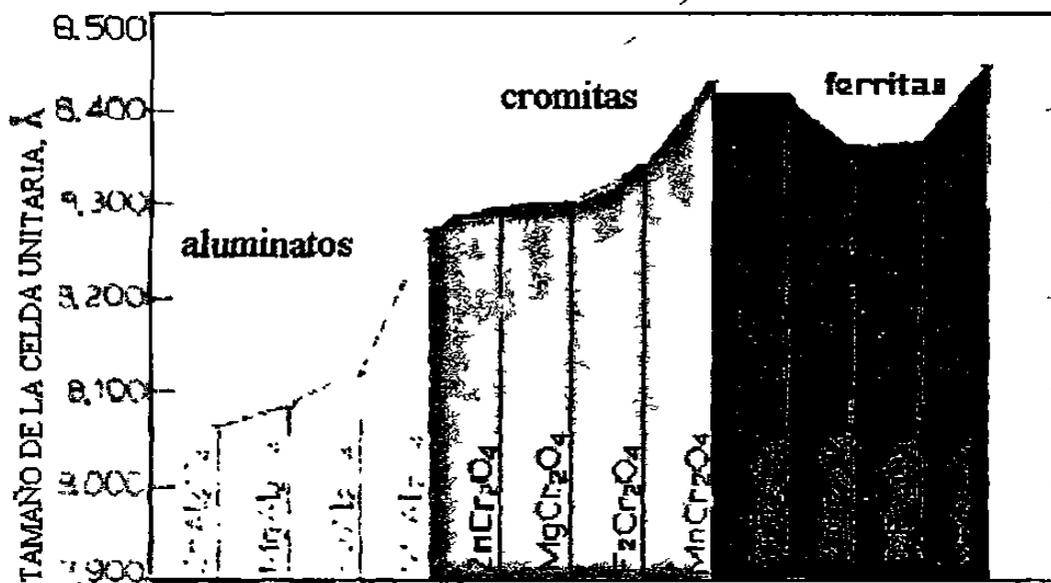


Figura 2.2.8 Dimensiones de la red de la espinela sintética.

Los cerámicos magnéticos mas comunmente usados son los ferroespinelas. Las espinelas [(Zn,Mg)Fe₂O₄] son ampliamente utilizados en transformadores de alta frecuencia porque poseen un alto producto μQ , lo cual minimiza las pérdidas inductivas y esas espinelas tienen muy baja conductividad óhmica, eliminando el problema de generación de corrientes inducidas y calentamientos resultantes. Las espinelas [(Mg,Mn)Fe₂O₄] han encontrado uso en aplicaciones en circuitos electrónicos.

2.3 ¿Cómo se han obtenido las espinelas?

Desde los albores del siglo XX, específicamente el 24 de Agosto de 1905 en la patente 350 016 A. de Karisheff se propuso un método para la síntesis de espinelas de magnesio y la producción de refractarios a partir de este material. Rankin y Merwin [25] fundieron espinela normal a 2135° C y establecieron el diagrama de fases de alúmina - magnesia. Rinne [26] determinó el índice de refracción de la espinela de aluminato de magnesio siendo de 1.718 a 1.728 (n_D). Además encontró que la densidad cambia al variar el contenido de alúmina como se ilustra en la Figura 2.3.1

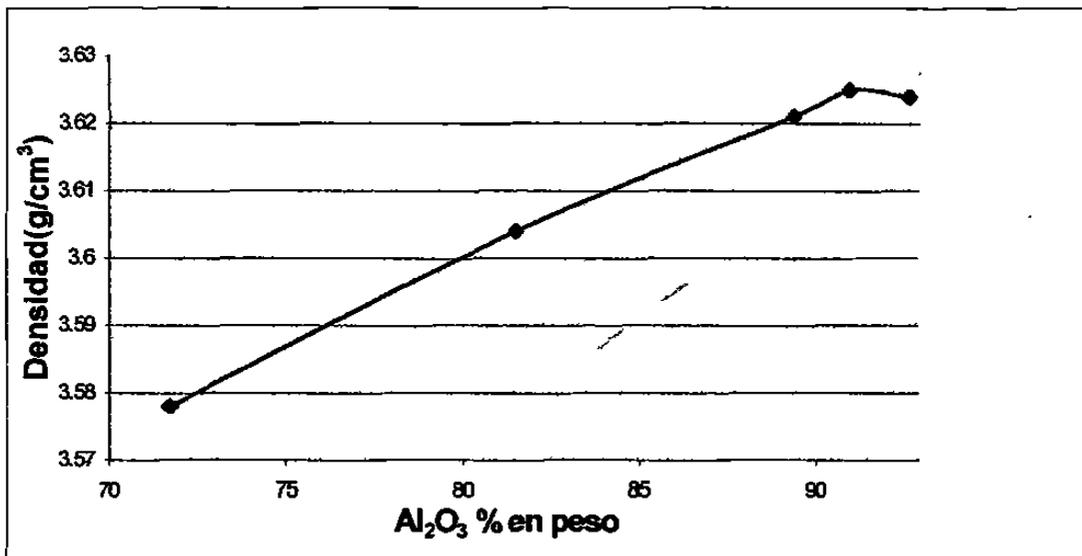


Figura 2.3.1 Gráfica de la variación de la densidad en función de la cantidad de alúmina

Rinne a partir de sus experimentos determinó que el peso molecular de la espinela es de 142.27 g/mol y que la concentración ideal para formar espinela corresponde al 71.67% en peso de alúmina]. El método que revolucionó la producción de espinelas se desarrolló en el año de 1944 cuando Alais [27] encontró que por electrofusión y vaciado se obtenía espinela pura y bien cristalizada. El producto se caracterizó y

mostró que poseía propiedades dieléctricas excepcionales y alta refractariedad. Noguchi [28] preparó la espinela normal calentando a temperatura de 1530° C mezclas equimoleculares de óxidos en forma de cilindros, usando presión para dar la forma a las muestras, además probó varios mineralizadores en porcentajes de 0.01, 0.03, y 0.05. De los compuestos que utilizó le resultaron efectivos los que contenían litio, boro, titanio y vanadio, pero no los de calcio y bario. Rybnikov [29] obtuvo la densidad volumétrica siendo de 2.98 g/cm³ para espinelas normales a partir de magnesita (MgCO₃) e hidróxido de aluminio, pero solamente de 2.84 g/cm³ cuando se parte de alúmina calcinada y magnesita. McCreight y Birch [30] prepararon espinelas mezclando hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio en agua suficiente para obtener un buen mezclado, antes de pasar al proceso de quemado. Jogodinski y Saalfeld [31] usando el análisis de Fourier de los datos proporcionados por la difracción de rayos X, y Braun [32], por medidas de resonancia paramagnética nuclear, encontraron que los cristales de espinela natural muestran casi completamente la estructura de espinela normal con los iones aluminio en las posiciones octaédricas. Las espinelas sintéticas en la razón de MgO : Al₂O₃ del 1:1, 1:2 y 1:3.5 muestran una distribución más desordenada si se les calienta de 800 a 900° C, pero el proceso no se observa en dirección inversa, esto es, ordenándolas en espinelas sintéticas. Budnikov y Zlochevskaya [33] usando soluciones salinas en lugar de magnesita y finas dispersiones de alúmina de 10.9 a 2 m²/g, encontraron que se logra una producción uniforme de espinela con temperaturas superiores a los 1400° C. A temperatura más baja, la formación de espinela prácticamente cesa en dos horas. Navias [34] describió la preparación y algunas propiedades de la espinela que se forma al calentar entre temperaturas de 1500 a 1900° C en una atmósfera de hidrógeno una varilla de alúmina (zafiro) y óxido de magnesio, el óxido de magnesio se vaporiza y difunde sobre la varilla formando una capa exterior de espinela en toda la superficie de la varilla. El espesor de la capa de espinela formada fue de 20 milésimas en una hora de calentamiento a 1900° C, y 48 milésimas en 16 horas de calentamiento a 1600° C, la razón de la formación de la espinela fue determinada en 2.6 milésima en una hora y 6.1 milésima en 16 horas. La energía de activación

calculada fue de 100 Kcal/mol, la constante de red, la dureza Vickers, y el índice de refracción de la capa de espinela varió con la profundidad de una manera uniforme lo que indica un cambio continuo en composición de $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y MgO con 2 a 3 moléculas de Al_2O_3 . En la conversión a espinela, ocurrió un aumento de volumen del 47% en comparación a la varilla de zafiro original. Por otro lado, en una atmósfera oxidante, la espinela fue formada solamente sobre la superficie de zafiro directamente en contacto con MgO , en el rango de 1500 a 1900° C.

Carter afirmó que la reacción del estado sólido para formar espinelas de aluminato de magnesio se lleva a cabo mediante un monocristal y alúmina policristalina donde los iones de Mg^{2+} y Al^{3+} contradifunden a través de una red rígida de oxígenos. Para estos experimentos se usaron marcadores inertes para medir la distancia que recorren los iones que difunden. Carter demostró que los poros sirven igualmente como marcadores [35].

Ryshkewitch [36] reconoció la importancia de la espinela como un material cerámico de óxido puro, y llamó su atención su estabilidad química y propiedades refractarias. Los primeros intentos para probar esas propiedades, particularmente en aplicaciones refractarias, fueron ligadas por la variabilidad en las propiedades, grano grueso, y densificación incompleta. Las propiedades estructurales de la espinela dependen en gran medida de la microestructura, la cual es influenciada por las materias primas y las condiciones en el procesado [37]. Rossi and Fulrath examinaron la reacción entre el MgO y Al_2O_3 en aire a 1560°C. Se observaron dos capas de espinelas, una capa gruesa que creció contigua al cristal de zafiro y una capa más delgada desde de la interfase de la periclase -espinela, frecuentemente apareció una fractura dentro del zafiro paralela a la interfase zafiro-espinela. De la razón de los espesores de las dos capas, se pudo verificar el mecanismo de contradifusión de los cationes a través de la red de oxígenos. La orientación cristalográfica de los cristales originales no tuvo efecto sobre la rapidez de crecimiento de la espinela. La orientación del crecimiento de la espinela desde el zafiro fue determinada desde la orientación del zafiro. La orientación de la espinela que crece desde la periclase mostró que dependen del mecanismo de transporte a través de la interfase periclase-espinela [38].

Bakker y Lindsay [24] desarrollaron un proceso económico para la producción de polvo de espinela grado refractario a partir de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) con hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) usando 1.5 % en peso de fluoruro de aluminio ($\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) que se le añadió como mineralizador para acelerar la conversión a espinela. Las temperaturas empleadas fueron de 900 - 1400° C por 2 horas en un horno eléctrico al aire. El AlF_3 es un mineralizador para acelerar la transición de la alúmina de gamma \rightarrow alfa, también promueve el crecimiento de cristal de α - alúmina durante la calcinación. El AlF_3 pirohidroliza en HF gaseoso y Al_2O_3 por lo que no contamina el producto.

Joseph T. Bailey y Ralston Ruseel Jr. [39] Obtuvieron polvo de espinela mezclando MgCO_3 y Al_2O_3 en proporción molar calcinándolas por 3 hr. a 1000, 1050, 1100, 1150, y 1200°C con formación de espinela de aproximadamente 21,37,53,68 y 77% en peso respectivamente. Un proceso de síntesis basado en coprecipitación de Magnesia-Alúmina produciendo polvos de espinela fué reportado por Bratton [40] donde combina gibbsita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y un hidróxido doble de Mg-Al $\{2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3\}$. Los calcina entre 350 y 400 °C y resulta una fase intermedia. Posteriormente se calcina a una temperatura mayor que 400 °C y se obtiene la cristalización de la espinela.

Los primeros intentos de producción de espinela involucraron calcinación de mezclas de óxidos a temperatura de 1600 a 1800 °C, triturando y moliendo seguido por el moldeo de formas y quemado. La calcinación a estas altas temperaturas produce crecimiento de cristal y sinterizado.

Las primeras espinelas contenían 2 a 3 % de ácido bórico como mineralizador, y 10 a 20 % de SiO_2 como ayuda para densificar.

Con la técnica química de freeze-Drying [41] Chuei-Tang Wang, Lang-Sheng Lin y Jenn Yang, prepararon polvos de espinela. La alúmina sol se preparó a partir del isopropóxido de aluminio a través de la hidrólisis y peptización. El metóxido de magnesio se preparó a partir de pellets de magnesio (99.99%) y exceso de metanol

bajo atmósfera de N_2 a reflujo por 24 horas. La espinela sol fue preparada introduciendo lentamente la alúmina sol dentro de la solución de metanol de metóxido de magnesio en cantidades estequiométricas. La espinela sol es calentada a $85^\circ C$ por 2 días para evaporar el exceso de agua y solventes orgánicos y luego rociada sobre una charola que contiene N_2 líquido a través de una boquilla de dos flúidos. Se calienta gradualmente a $50^\circ C$ bajo presión (8 Pascales) hasta que todo el hielo se sublima. Los polvos se calcinan para obtener la espinela.

J. Wang [42] fabricó espinela de alúmina-magnesia mezclando bauxita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) y magnesia calcinada a baja temperatura, con adición de Fe_2O_3 , CaO y TiO_2 . A la mezcla se le añadió 3% de sulfito de sodio y 5% de agua como aglutinante. Después fueron prensados dentro de un cilindro de $36 \times 30 \text{ mm}^2$ en una prensa hidráulica a 100 Mpa y sinterizados en un horno eléctrico ($1650^\circ C/2h$; $1700^\circ C/2h$) y en un horno de aceite a $1760^\circ C$ por 8h. Los resultados demostraron que el material consiste principalmente de espinela magnesia-alúmina, algunos silicatos y un pequeño porcentaje de minerales.

Toropov y Sirazhiddinov [43] encontraron que el Y_2O_3 tenía la más grande acción mineralizadora de las tierras raras, La_2O_3 , Y_2O_3 y Nd_2O_3 sobre la síntesis de espinela. La formación fue casi completa (97%) después de 5 horas a $1300^\circ C$ para la adición de 1 y 3%. Las adiciones de 1 y 5% de Nd_2O_3 y 1% de La_2O_3 requirieron 5 horas a $1500^\circ C$. La producción de espinela ocurrió en dos pasos:

- (1) Una reacción intensa hacia las fronteras de las partículas arriba de los $1300^\circ C$, en la cual una capa de espinela se formó en la superficie de separación.
- (2) Arriba de los $1300^\circ C$ la rapidez de reacción disminuyó con el tiempo y la temperatura es regulada por la capa de espinela más densa, la cual a su vez disminuye la rapidez de difusión de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} .

Diesperova y Bron encontraron que la síntesis de $MgO-Al_2O_3$ comienza por debajo de los $900^\circ C$, y termina a los $1500^\circ C$ cuando son catalizados por Y_2O_3 o B_2O_3 [44].

La producción de espinelas de magnesia- alúmina a partir de hidróxido de magnesio de baja impureza se obtiene de la reacción de agua de mar con alúmina de calidad especial $\{Mg(OH)_2 + Al_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3 + H_2O\}$. Para ello se usa un riguroso

control en este paso para asegurar que los niveles de alúmina permanezcan constantes en la espinela. Esta mezcla lechosa es filtrada, usando filtros de tubos a alta presión, para producir una pasta sólida, la cual es alimentada directamente al horno rotatorio. La temperatura en la zona caliente de este horno es mantenida a 1700 °C [45].

Industrialmente las espinelas sintéticas son producidas por cuatro diferentes formas:

1. Espinela electrofundida
2. Clinker de espinela sinterizada
3. Coclíner de magnesia- espinela sinterizada
4. Espinela calcinada

1. La espinela electrofundida se obtiene mezclando magnesia de alta pureza con alúmina, fundiendo la mezcla en un horno eléctrico de tipo inclinado y al solidificar la mezcla el producto se muele. El punto de interés se concentra en como obtener un lingote de estructura homogénea con poros y segregación reducida descargando el gas apropiadamente.

2. El clíner de espinela sinterizada, se ha desarrollado porque tiene una materia prima más económica que la espinela electrofundida, esta es reemplazada en muchas aplicaciones. El proceso consiste en mezclar y pulverizar en un molino de tubos alúmina y magnesia calcinada, agua y una liga seleccionada considerando el grado de sinterización. Después se sinteriza en un horno rotatorio se enfría y se seca. El proceso se ilustra en el siguiente esquema Figura 2.3.2.

3. Coclíner de Magnesia - espinela sinterizada: este se obtiene de la misma manera que el anterior pero con una mayor proporción de MgO libre.

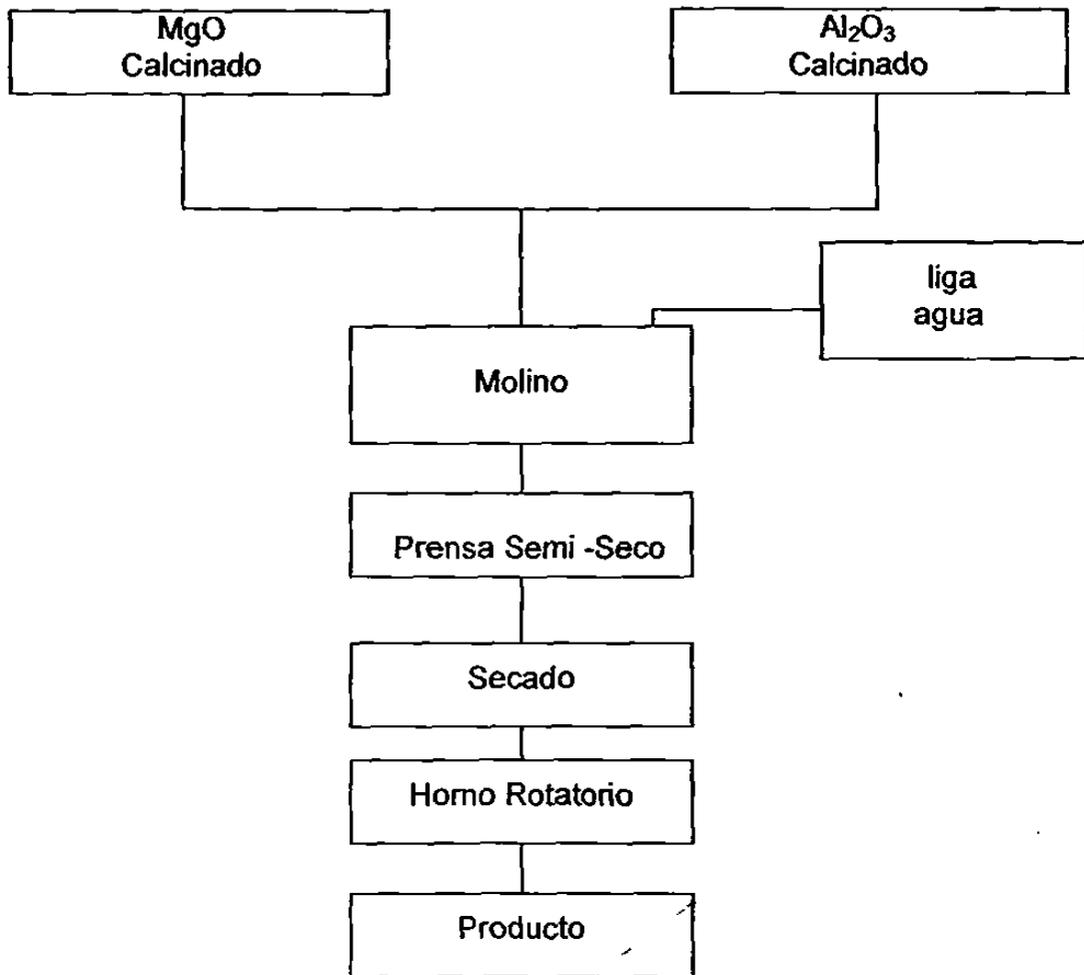


Figura 2.3.2 Diagrama de flujo para de la fabricación de clinker de espinela sinterizada.

4. Espinela calcinada: Por el procedimiento de calcinación se obtiene a temperaturas entre 1200 - 1300 °C un polvo de espinela térmicamente reactiva. El polvo de espinela calcinada podría realizar el papel de componente reactivo muy fino en los productos refractarios donde se desea la máxima densidad. La Tabla 2.3.1, presenta la composición química y las propiedades físicas de dos productos industriales, uno rico en MgO y otro rico en Al₂O₃. La reactividad de esos polvos queda evidenciada por la alta densidad lograda después del sinterizado de compactos a alta temperatura (1700 °C). Debido al tratamiento de calor intermedio por calcinación, los polvos no son totalmente convertidos a 100 % de la fase espinela.

Por difracción de rayos X, se observan cantidades de alfa alúmina de 10 - 15 %, y de magnesio de 5 - 10 % en peso.

Si la espinela se obtuvo por calcinación a más alta temperatura, puede ocurrir una disminución en el área superficial y en la sinterabilidad de los polvos.

Tabla 2.3.1 Composición química y propiedades físicas de polvos de espinela calcinada.

<i>Tipo de polvo</i>		<i>Rico en MgO</i>	<i>Rico en Al₂O₃</i>
<i>Composición Química</i> <i>(% en peso)</i>	Al ₂ O ₃	68.5	74.0
	MgO	30.0	24.0
	SiO ₂	0.3	0.3
	Fe ₂ O ₃	0.4	0.4
	CaO	1.0	0.4
	Na ₂ O	0.3	0.3
<i>Tamaño de Partícula</i>	Area Superficial (m ² /g)	7	7
	< 45 μm (%)	99	99
	Mediana (μm)	2.0	2.0
<i>Fases Minerales (XRD)</i>	Mayor	Espinela	Espinela
	Menor.Trazas	MgO,Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
<i>Después de quemado a > 1700 °C</i>	Pérdidas por ignición (%)	1.5	1.0
	Encogimiento (%)	1.7	17
	Densidad (g/cm ³)	3.45	3.45

Todos los métodos mencionados anteriormente para producir espinela sinterizada requieren calentar las muestras en los rangos de 1650 a 1800 ° C o hasta temperaturas superiores como en el caso de electrofusión. Por este motivo se vislumbró un área de oportunidad el obtener espinela sinterizada a temperaturas de 1400° C.

De la bibliografía consultada no se encontró autores que sinterizaran a 1400° C usando CaCO₃ como mineralizador.

CAPITULO 3

FUNDAMENTOS DEL SINTERIZADO

3.1 Fenómenos del sinterizado

La sinterización en estado sólido es el fenómeno por el cual compactados o aglomerados de partículas de tamaño reducido se transforman en objetos densos a través de la aplicación de calor; pero sin llegar necesariamente a la temperatura de fusión del material.

Los procesos de sinterizado se han usado extensivamente por los fabricantes de porcelanas y vajillas por cientos de años, en la actualidad el sinterizado es una disciplina científica muy importante para los fabricantes de una amplia variedad de materiales industriales.

La suma de la energía superficial de un polvo compactado no está en su valor mínimo y por lo tanto no está en equilibrio. Cuando es calentado, el sistema trata de disminuir su energía libre superficial disminuyendo su área superficial total forzando a las partículas de polvo a juntarse. El exceso de energía libre superficial de los polvos compactados es la fuerza motriz del sinterizado [12,46].

Durante el sinterizado, el crecimiento de cuello se debe al movimiento de materia hacia el cuello para reducir la energía superficial disminuyendo el área superficial total. Los cambios estructurales asociados con el crecimiento de cuellos dependen de varios mecanismos de transporte, la mayoría son procesos de difusión. La difusión es térmicamente activada, porque hay un mínimo de energía necesaria para el movimiento atómico o iónico y además debe haber sitios disponibles. Este movimiento depende de los átomos o iones que alcanzan una energía igual o más alta que la energía de activación necesaria para salir de las posiciones que ocupan y de moverse a otros sitios disponibles. La cantidad de sitios disponibles y el número de átomos con suficiente energía para moverse hacia esos sitios varía de acuerdo a la relación de temperatura de Arrhenius.

$$N / N_0 = \exp (-E / kT)$$

Donde:

N / N_0 = es la razón de sitios disponibles o átomos activados con respecto al total de átomos.

E = energía de activación.

k = constante de Boltzman.

T = temperatura absoluta.

Por lo tanto, el sinterizado es más rápido a alta temperatura debido al mayor número de átomos activos y sitios disponibles.

Una medida del sinterizado es la razón del tamaño del cuello X / D , definida como el diámetro del cuello X , dividido por el diámetro de la partícula D como se muestra en la Figura 3.1.1.

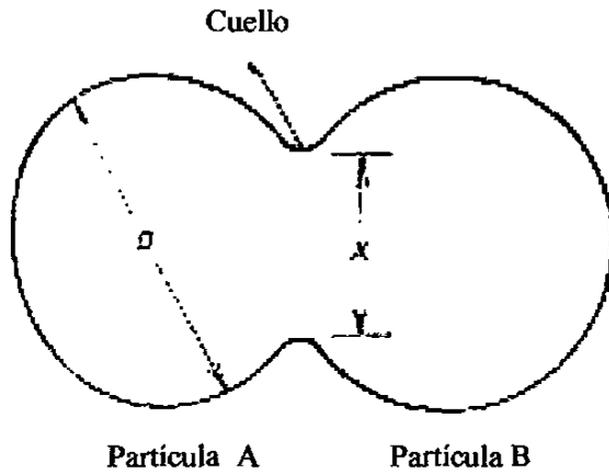


Figura 3.1.1 Esquema que muestra la formación y crecimiento del cuello en un modelo de dos partículas.

Para entender el crecimiento del cuello, generalmente se escoge un sinterizado al compactar, densificando mediante esfuerzos crecientes.

En los polvos compactados hay muchas partículas que están en contacto como se puede observar en la Figura 3.1.2

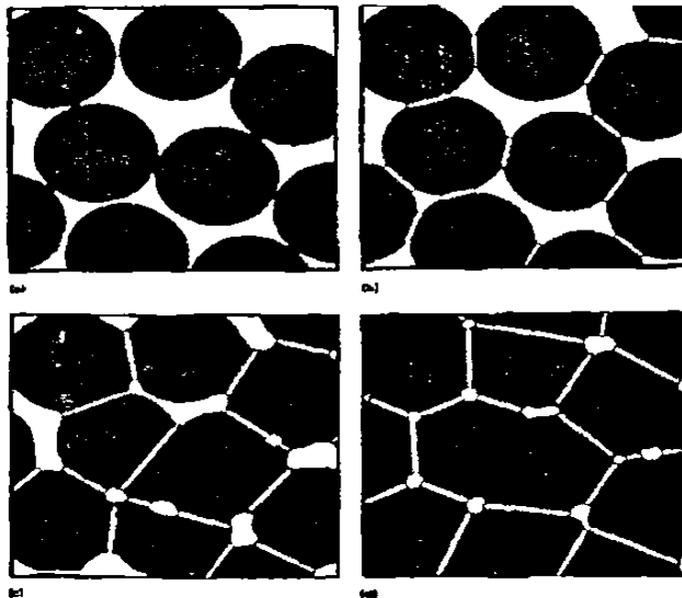


Figura 3.1.2 Desarrollo de las ligaduras entre las partículas durante el proceso de sinterizado. (a) polvo suelto (empiezan a crecer las ligaduras). (b) paso inicial (el volumen de los poros se reduce). (c) paso intermedio (se forman las fronteras del grano en el contacto). (d) paso final (la forma de los poros llegan a ser suavizados).

Como la ligadura entre las partículas crece, se producen los cambios de microestructura que se describen a continuación:

1.- Sinterizado inicial: involucra rearrreglo de las partículas de polvo y formación de una fuerte ligadura o cuello (como se observa en el inciso (b) de la Figura 3.1.2 en los puntos de contacto entre las partículas. La densidad relativa de las partículas puede incrementarse desde 0.5 a 0.6 debido principalmente al mayor empaquetamiento de las partículas.

En este paso ocurre que mientras la razón del cuello X/D es menor de 0.3, las cinéticas son dominadas por los gradientes de la curvatura cercana al cuello de la interpartícula. La estructura del poro es abierta, completamente interconectada, aunque la forma del poro no es muy alisada.

2.- Sinterizado intermedio: el tamaño de los cuellos crece, la porosidad disminuye sustancialmente y las partículas se juntan (inciso (c) de figura 3.1.2) conduciendo al encogimiento de los componentes. Las fronteras de granos y los granos son formadas y se mueven tanto que algunos granos crecen a expensas de otros.

Este paso continúa mientras los canales de los poros estén conectados (porosidad abierta) pero termina cuando los poros están aislados (porosidad cerrada). La mayor parte del encogimiento de los componentes cerámicos ocurre durante el sinterizado intermedio y la densidad relativa al final de este paso debe ser cercana a 0.9.

3.- Paso final del sinterizado: Los poros, al ser cerrados son lentamente eliminados, generalmente por difusión de vacancias desde los poros a lo largo de las fronteras de grano con poca densificación de los componentes. Las fronteras de los granos son regiones de la estructura cristalina más abiertas que los granos mismos, tanto que la difusión entre ellos es más rápida. El tamaño de grano se incrementa durante este paso (Figura 3.1.2 inciso (d)).

Si el transporte de masa ocurre por el movimiento de las fronteras de grano (crecimiento de grano) no estarán disponibles, procesos de sinterizado intermedio durante la densificación (encogimiento). Un excesivo o crecimiento anormal del grano conduce a poros aislados dentro de los granos los cuales son difíciles de remover porque la difusión de la red es lenta, Figura 3.1.3 [47].

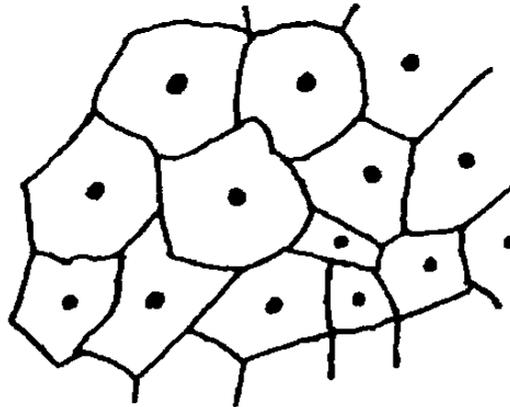


Figura 3.1.3 Poros aislados en un cerámico después del crecimiento de grano.

Los poros unidos a las fronteras de grano pueden ser removidos más fácilmente pues la difusión de átomos dentro del poro es rápida. Los poros unidos a las fronteras son benéficos por dos motivos. Primeramente son más fáciles de remover por difusión de la frontera de grano. En segundo lugar, ellos actúan para inhibir el crecimiento del grano al anclar las fronteras de grano (esto también se puede lograr por inclusiones de segunda fase sobre las fronteras de grano).

3.2 Mecanismos de transporte

Son los mecanismos que ocurren para el flujo de masa, como respuesta a la fuerza motriz para el sinterizado, son ilustrados esquemáticamente en la Figura 3.2.1 y definidos en la Tabla 3.2.1.

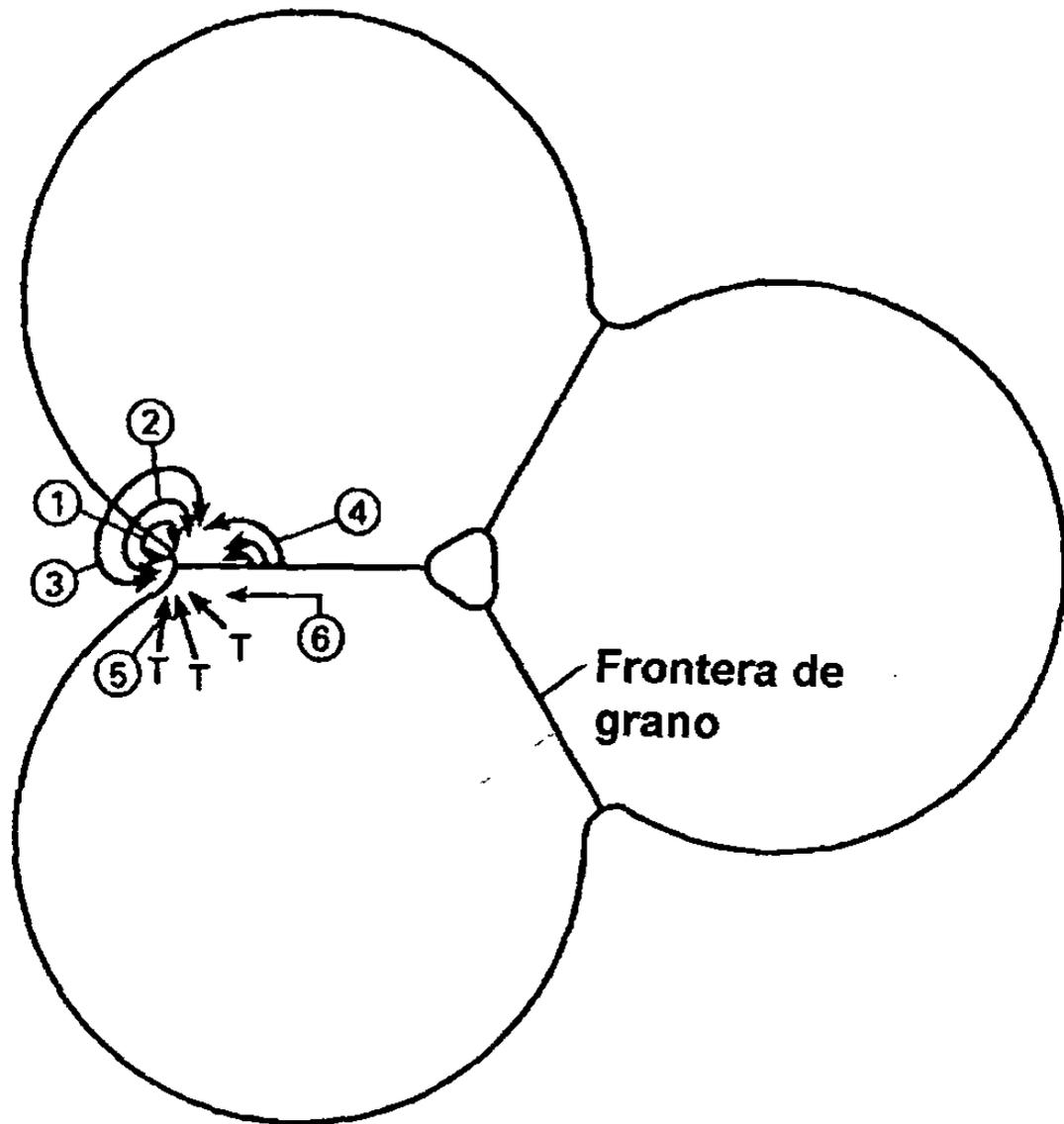


Figura 3.2.1 Varias rutas del transporte de masa durante el sinterizado.

Tabla 3.2.1 Mecanismos para el transporte de masa.

<i>Número de mecanismo</i>	<i>Ruta de transporte</i>	<i>Fuente de materia</i>	<i>Disminución de materia</i>
1	Difusión de superficie	Superficie	Cuello
2	Difusión de volumen	Superficie	Cuello
3	Evaporación-condensación	Superficie	Cuello
4	Difusión de volumen	Frontera de grano	Cuello
5	Difusión de volumen	Dislocaciones	Cuello
6	Difusión de la frontera de grano	Frontera de grano	Cuello

Las dos clases principales de mecanismos son: Transporte superficial y Transporte de volumen.

Transporte Superficial.- involucra crecimiento de cuello sin un cambio en el espaciado de las partículas (no hay densificación) ya que el flujo de masa se origina y termina sobre la superficie de la partícula.

La difusión superficial y la evaporación condensación son los mecanismos principales. La difusión superficial domina el sinterizado de muchos sólidos covalentes tales como SiC y Si₃N₄. La evaporación condensación no es tan importante pero puede dominar el sinterizado de materiales cerámicos de baja estabilidad tales como NaCl.

Transporte de volumen.- el sinterizado resulta en encogimiento (densificación) cuando la masa del interior de un par de partículas emigra y se deposita en la región del cuello. El mecanismo de transporte de volumen incluye difusión de volumen,

difusión de la frontera de grano, flujo plástico y flujo viscoso. El flujo plástico no es normalmente importante para cerámicos cristalinos. La difusión de la frontera de grano es un proceso importante para la densificación de la mayoría de los materiales cristalinos y parece ser el mecanismo dominante para muchos cerámicos comunes incluyendo la alúmina. La difusión de volumen es a menudo restringida por los defectos estructurales de los cerámicos. En materiales iónicos, la movilidad de las especies iónicas más lentas controla la rapidez del sinterizado.

Los procesos de densificación y tamaño de grano compiten por la migración de átomos o masa. Si el transporte de masa ocurre por crecimiento de grano la densificación es limitada y viceversa.

El mecanismo principal a escala atómica que conduce a la densificación es la difusión en la frontera de grano mas el flujo viscoso si está presente una fase líquida, mientras que los que conducen a un excesivo crecimiento de grano son la evaporación -condensación y difusión superficial. Para producir un cerámico denso el crecimiento de grano debe ser limitado, por ejemplo añadir aditivos para fijar las fronteras de grano.

3.3 Crecimiento de grano

Es el proceso por el cual el tamaño de grano promedio de un material deformado o casi libre de deformación se incrementa continuamente durante un tratamiento térmico sin cambio en la distribución del tamaño de grano. Los granos crecen por el movimiento de las fronteras de grano.

La diferencia en la energía libre del material sobre los dos lados de una frontera de grano es la fuerza motriz que hace que la frontera se mueva hacia su centro de curvatura por difusión de átomos a través de ellas. Al reducir el área de la frontera de grano por crecimiento del grano disminuye la energía del sistema a un estado más estable. La observación de las fronteras de los granos y la curvatura de estas hace

posible determinar su movimiento como se observa en la Figura 3.3.1 [47]. Los granos con lados mayores a seis (por ejemplo 10 lados y 50 lados) tienen fronteras que son convexas cuando son observados desde el centro del grano mientras que los que cuenta con menos de seis lados son cóncavos. Los granos con frontera curva crecerán o se encogerán porque la frontera de grano se mueve hacia su centro de curvatura y por lo tanto la energía del sistema disminuye. Si las fronteras de grano emigran hacia su centro de curvatura, los granos con menos lados de seis tienden a encogerse mientras que los que tienen más de seis lados aumentan de tamaño.

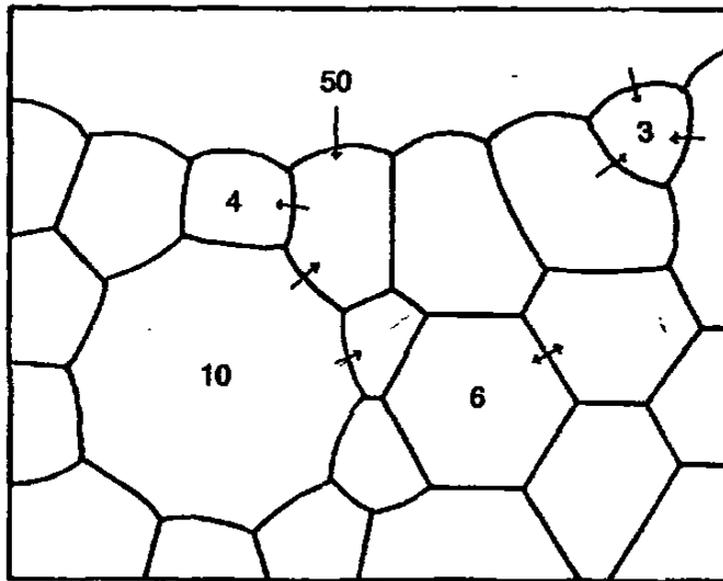


Figura 3.3.1 Microestructura de un cerámico, las curvaturas de las fronteras de grano están marcadas con las flechas.

La difusión a través de la frontera de grano se lleva a cabo hacia el centro de curvatura con una velocidad v :

$$v = M_{gb} \gamma_{gb} (1 / r_1 - 1 / r_2)$$

Donde:

M_{gb} = es la movilidad de la frontera de grano.

γ_{gb} = es la energía de la frontera de grano.

r_1 y r_2 = son los radios de curvatura

Cuando el tamaño de grano promedio es directamente proporcional al radio de curvatura y M_{gb} es constante, la dependencia del tamaño de grano promedio en tiempo t es:

$$d^n - d_0^n = 2A M_{gb} \gamma_{gb} t$$

donde:

A = es un parámetro geométrico.

n = es el exponente del tamaño de grano.

d_0 = es el tamaño de grano promedio inicial (diámetro) a $t=0$.

d = es el tamaño de grano al tiempo t .

Muchos estudios de crecimiento de grano a temperatura constante utilizan la ecuación y se ha observado que n tiene valores de 2 -3. Coble [48] mostró que la alúmina tiene el valor de $n = 3$.

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

En este capítulo se describe el objetivo de los experimentos, el horno utilizado, las materias primas empleadas, sus composiciones, el procedimiento seguido para obtener la espinela de magnesio alúmina sinterizada a temperatura de 1400° C. Se probaron dos tipos de alúmina con diferentes cantidades de aditivo para conseguir el sinterizado. Además, se presentan las técnicas de análisis utilizadas que permiten estudiar, discutir e inferir que composición representa la mejor opción par obtener espinela sinterizada sin la necesidad de temperaturas tan elevadas como 1650 a 1800° C.

4.2 Objetivos de los experimentos

1.- Encontrar el porcentaje en peso mínimo requerido de aditivo de carbonato de calcio que adicionado a la relación estequiométrica de Al_2O_3 y $MgCO_3$ permita que se forme espinela sinterizada a 1400 °C.

2.- Determinar las condiciones óptimas del procesado de los materiales para obtener espinela con densidad, propiedades mecánicas y composición equiparables a las espinelas que se encuentran en el mercado.

4.3 Materias primas utilizadas

Las materias primas utilizadas en este trabajo para la producción de espinela $MgAl_2O_4$, fueron polvos finos grado reactivo de $MgCO_3$, Al_2O_3 y $CaCO_3$.

En las tablas 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 se muestran los análisis químicos de los reactivos utilizados (datos proporcionados por el proveedor)

Tabla 4.3.1 Análisis químico del $MgCO_3$ utilizado $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$

<i>componente</i>	<i>% en peso</i>
<i>$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$</i>	99.92
<i>calcio (Ca)</i>	0.005
<i>cloruros (Cl)</i>	0.0008
<i>metales pesados (Pb)</i>	0.001
<i>precipitados insolubles en HCl y NH_4OH</i>	0.005
<i>hierro</i>	0.001
<i>nitrate (NO_2)</i>	0.002
<i>sales solubles</i>	0.06
<i>sulfato y sulfito (SO_4)</i>	0.003

Tabla 4.3.2 Análisis químico del Al_2O_3 utilizado

<i>Componente</i>	<i>% en peso</i>
Al_2O_3	99.3522
<i>álcalis y tierras raras</i>	0.26
<i>cloruros (Cl)</i>	0.002
<i>metales pesados</i>	0.0004
<i>hierro (Fe)</i>	0.001
<i>pérdidas por ignición</i>	0.2
<i>silicatos (SiO_2)</i>	0.02
<i>sulfatos (SO_4)</i>	0.014
<i>sustancias solubles en agua</i>	0.15

Tabla 4.3.3 análisis químico del $CaCO_3$ utilizado

<i>componente</i>	<i>% en peso</i>
$CaCO_3$	99.7
<i>insoluble en HCl diluido</i>	0.01
<i>cloruros (Cl)</i>	0.0006
<i>amonio (NH_4)</i>	0.002
<i>bario (Ba)</i>	0.002
<i>hierro (Fe)</i>	0.001
<i>potasio (K)</i>	0.0005
<i>estroncio (Sr)</i>	0.007
<i>fluoruros (F)</i>	0.007
<i>substancias oxidantes como (NO_3)</i>	0.003
<i>precipitado de hidróxido de amonio</i>	0.004
<i>metales pesados como (Pb)</i>	0.0004
<i>magnesio (Mg)</i>	0.002
<i>sodio (Na)</i>	0.005
<i>sulfatos (SO_4)</i>	0.01

4.4 Equipo utilizado

4.4.1 Horno

Para realizar la experimentación se utilizó un horno eléctrico, Figura 4.4.1 que posee nueve resistencias de carburo de silicio lo que permite alcanzar temperaturas homogéneas. Cuenta con un termopar de platino / platino 13% de rodio en el centro de la cámara del horno para monitorear la temperatura, mostrando dicha temperatura en la consola de control.

Este horno es monofásico 50/60 hertz. Voltaje de 240 y potencia de 6140 Watts con una temperatura máxima de operación de 1500 °C.

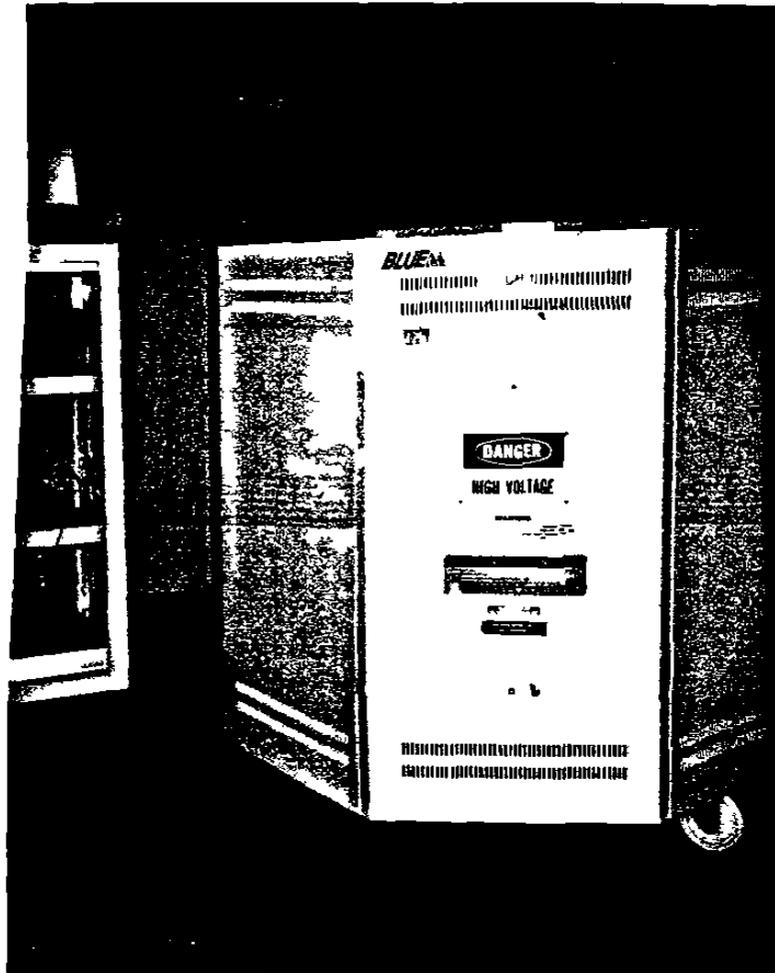


Figura 4.4.1 Horno eléctrico

Se utilizó también una prensa hidráulica para la formación de pastillas donde se aplicó una carga uniaxial dando un tiempo de 5 minutos de aplicación de la fuerza de 7 toneladas.

4.4.2 Microscopía óptica y análisis de imágenes

El equipo usado fue un microscopio óptico con platina invertida objetivos de 5x, 10x, 20x y 40x, equipado para trabajar en luz reflejada y polarizada. El microscopio está acoplado a un analizador de imágenes con una resolución máxima de 0.095 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ en las imágenes digitales.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio, operando a 20 Kev en el modo de electrones secundarios, equipado con filamento de tungsteno y detector de rayos X por dispersión de energía (EDX).

4.4.4 Difractometría de rayos X

El equipo empleado fué un difractómetro de rayos X de reflexión, con generador de 20 Kev y 5 mA. La fuente de energía tiene un ánodo de cobre y como portamuestras una cámara de polvos y un detector de destello (centelleo).

La preparación de las muestras consistió en quebrar la pastilla y molerla en un mortero de ágata con acetona. Velocidad del barrido 0.5 °/seg. Difracción 10° ~ 90°, longitud de onda 1.5418 Å, a temperatura ambiente.

4.4.5 Medición de Microdureza

Las mediciones de microdureza se realizaron en un microdurómetro, con un indentador Vickers de diamante piramidal, de acuerdo a la norma ASTM E384-84. Se obtuvieron seis lecturas con una carga de 300 g y 15 segundos como tiempo de indentación. A los datos de microdureza obtenidos se le realizaron tratamientos de estadística básica.

4.4.6 Análisis térmico diferencial

Se realizaron pruebas de las materias primas y de las muestras de espinela de referencia y de la espinela obtenida. En un analizador térmico diferencial con rango de temperaturas en el horno de 25°C hasta 1500°C.

Las muestras molidas se calentaron 10° C/min hasta 1400°C. Se utilizó polvo de alúmina como estándar.

4.4.7 Densidad

Para caracterizar el grado de densificación, se empleó la norma ASTM C-357 85 [49], que consiste en que el material sinterizado se tritura en fragmentos entre las mallas 4 y 10; a este material se le hace pasar una corriente de aire a fin de eliminar el polvo. Se pesan 75 gramos y se introducen en un matraz con agua hirviendo durante 10 minutos cuidando de que el nivel del agua siempre esté por arriba de los fragmentos, después del tiempo indicado se retira el matraz de la parrilla eléctrica y se elimina el exceso de agua, usando papel absorbente.

En una bureta de 50 ml de capacidad, graduada en 0.1 ml, se agregan 25 ml de agua destilada, evitando que queden gotas de agua en las paredes de la bureta; para lo cual, se utilizó vibración con ultrasonido. Posteriormente se introducen los fragmentos en la bureta y se verifica el volumen desplazado de agua, para eliminar las burbujas de agua se utilizó nuevamente vibración ultrasónica.

La densidad de la muestra granulada es el cociente entre el peso de la muestra seca y el volumen de agua desplazada.

La densidad teórica de la espinela de aluminato de magnesio reportada en la literatura posee un valor promedio de 3.57 g/cm^3 [15,50,51], como se mencionó en la página 13 del capítulo 2.

4.5 Descripción de las pruebas

Las materias primas utilizadas fueron polvos finos de MgCO_3 (reactivo analítico) $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 y Al_2O_3 .

En los primeros experimentos se utilizó Al_2O_3 de tamaño de partícula de $50\mu\text{m}$ y después se experimentó con alúmina de $0.3\mu\text{m}$

El MgCO_3 y el CaCO_3 se calentaron durante una hora a 900°C y después se dejan enfriar.

En cada experimento se prepararon mezclas 1:1 molar de MgCO_3 y Al_2O_3 y la proporción variable del aditivo de CaCO_3 . Los tres ingredientes se vaciaron a un mortero de ágata y se muelen revolviendo bien, se añade un poco de acetona y se continúa la molienda por espacio de media hora con la finalidad de obtener una mezcla homogénea.

Después se traspasa dicha mezcla a un dado y se prensa, obteniéndose una pastilla de 3.7 centímetros de diámetro y 0.6 centímetros de altura. Cada pastilla se coloca en un crisol de porcelana y se mete al horno, se calentaron muestras a 5,6,12,16 y 17 horas a 1400°C .

Las muestras se montaron en resina en frío, desbaste grueso y pulido con alúmina de 1.0, 0.3, y $0.05\ \mu\text{m}$ y pasta de diamante. Se tomaron fotomicrografías de los materiales en el microscopio óptico de platina invertida a diferentes magnificaciones.

CAPITULO 5

RESULTADOS

5.1 Introducción

El presente capítulo da cuenta de los resultados del análisis de las materias primas, del análisis microestructural de los materiales obtenidos, de la determinación de densidades, y los que fueron obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, y de los ensayos de microdureza.

5.2 Análisis de las materias primas

A fin de determinar la temperatura de descomposición del CO_2 y el desprendimiento de otras sustancias que estén contenidas en las materias primas y que puedan afectar o influir en la reacción. Se estudiaron muestras en el analizador térmico diferencial: del carbonato de magnesio, del carbonato de calcio y del óxido de magnesio utilizados, Figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 respectivamente. La Figura 5.2.1 presenta tres picos endotérmicos, en la Figura 5.2.2 se observa un pico endotérmico entre las temperaturas 700 y 800° C, y en la Figura 5.2.3 se puede ver que se obtiene un pico endotérmico a los 420° C. La explicación de la presencia de estos picos endotérmicos se señala en el párrafo 6.2 del capítulo de discusión.

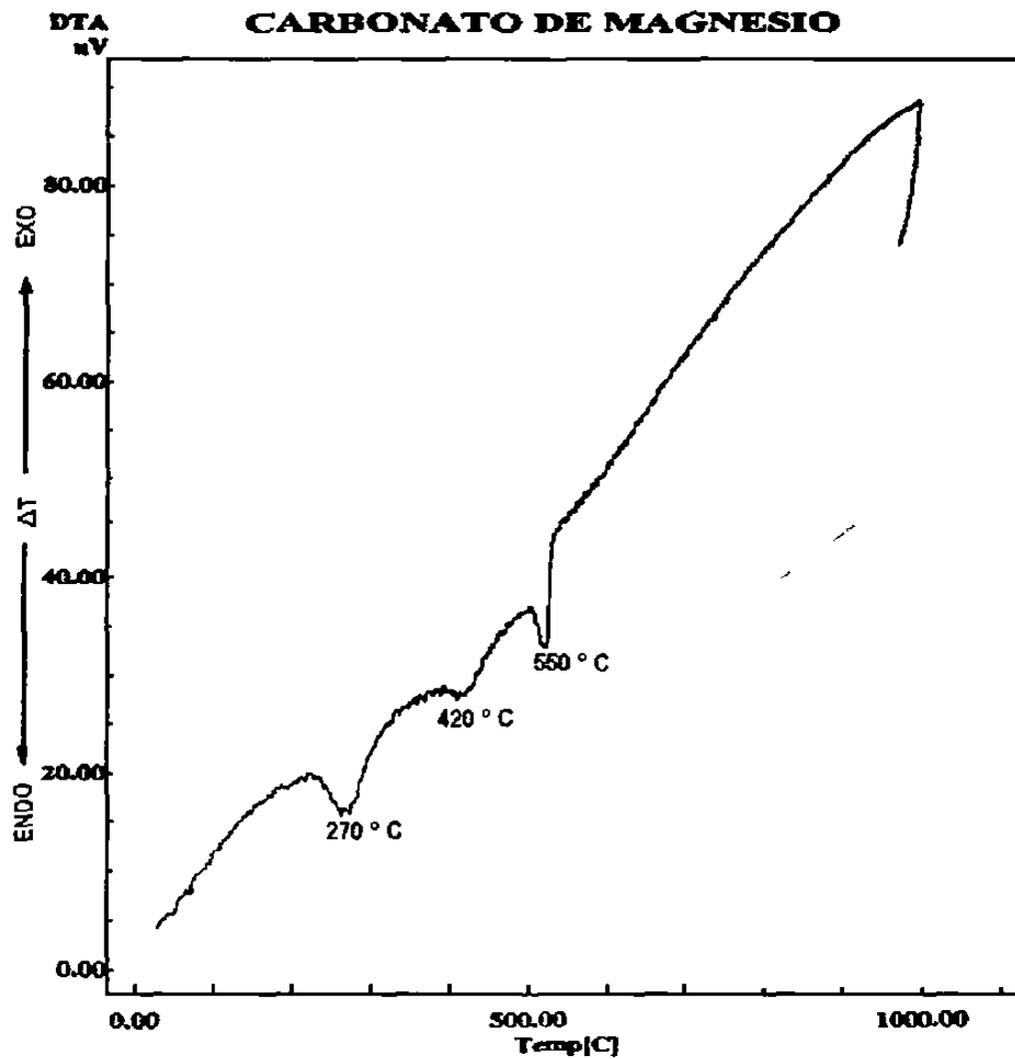


Figura 5.2.1 Análisis térmico diferencial del carbonato de magnesio

carbonato de calcio

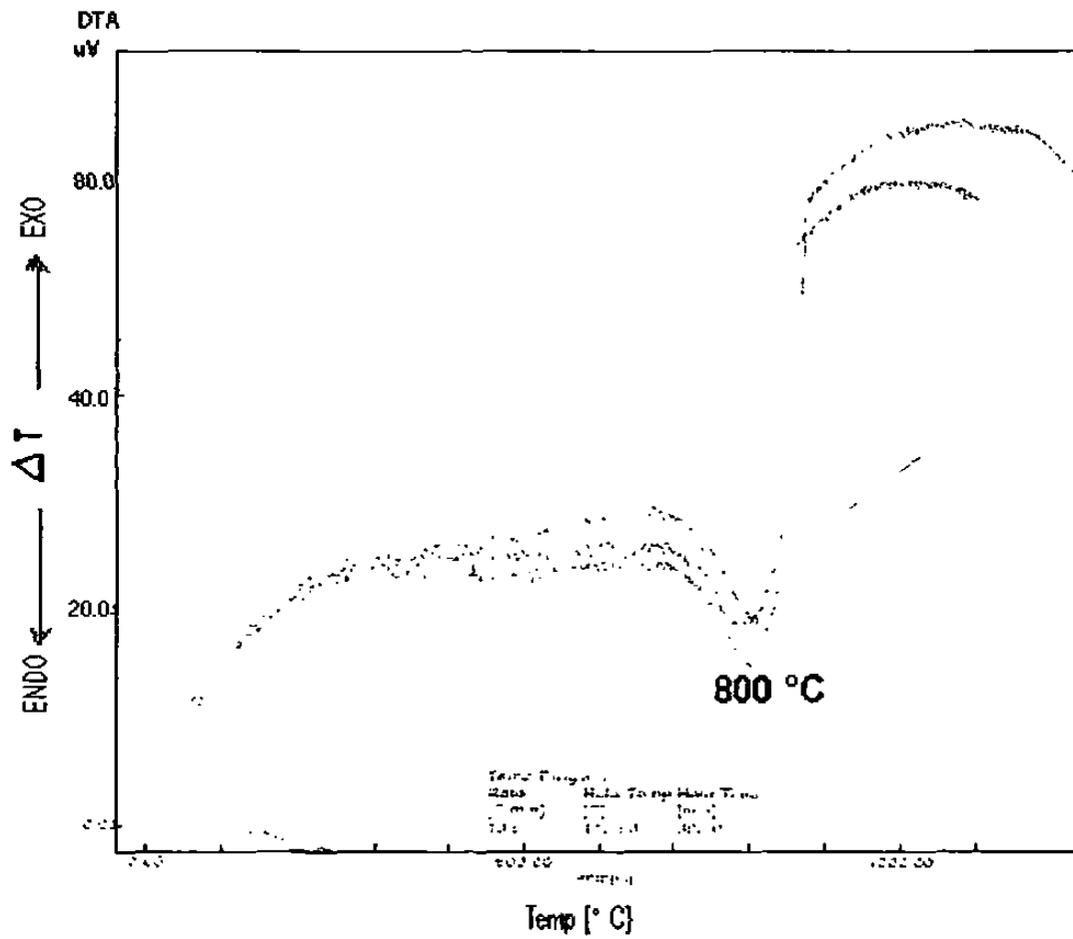


Figura 5.2.2 Análisis térmico diferencial del carbonato de calcio

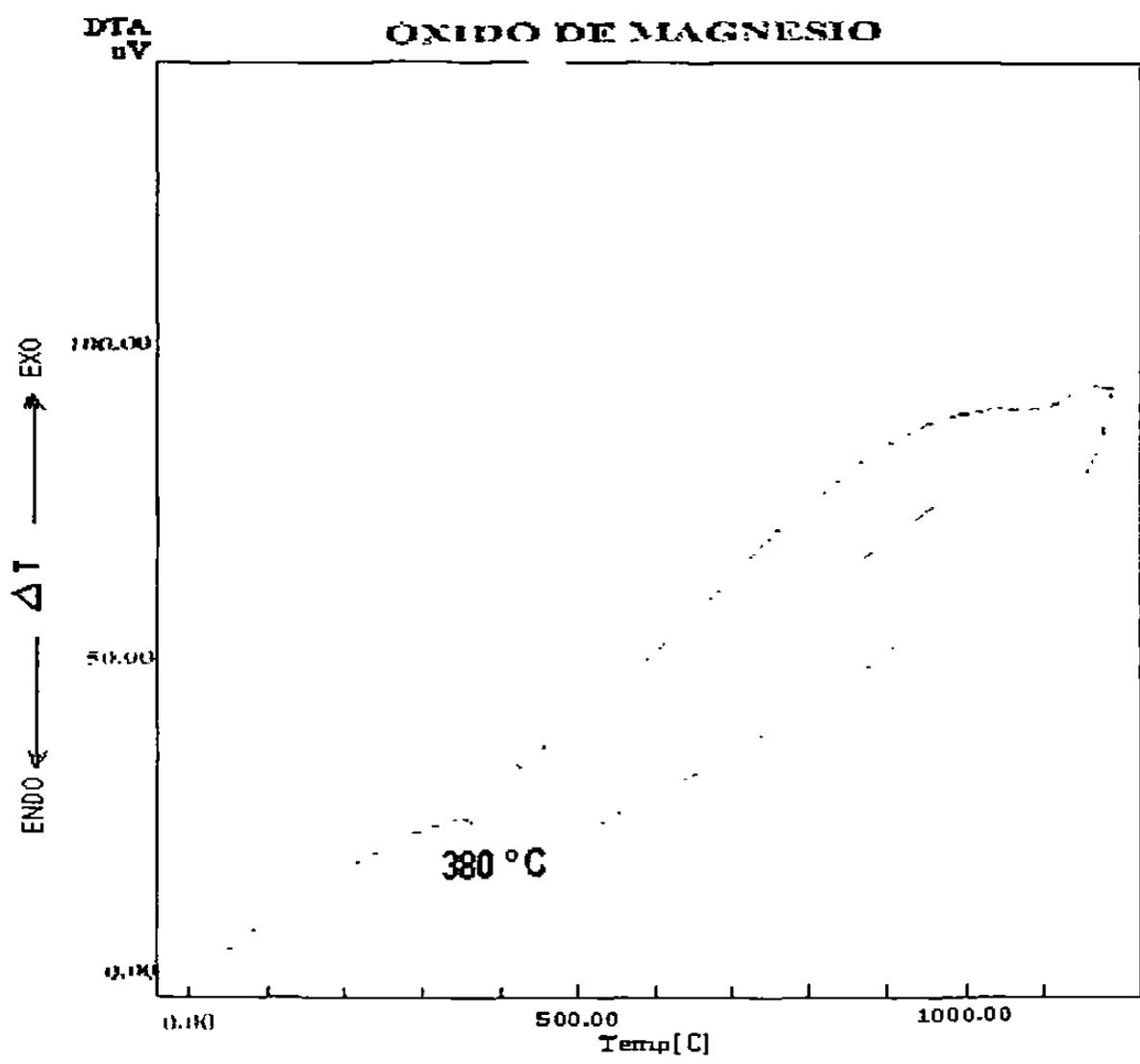


Figura 5.2.3 Análisis térmico diferencial del óxido de magnesio

5.3 Resultados de los experimentos realizados

Como se mencionó en el capítulo de experimentación cada una de las muestras consiste en mezclar, 1:1 molar, Al_2O_3 y MgCO_3 y una cantidad variable de CaCO_3 tomando en cuenta que nuestro objetivo es obtener espinela sinterizada con la mínima cantidad de aditivo. Por lo anteriormente señalado, la experimentación se llevó a cabo comenzando con muestras sin nada de aditivo y luego se fue incrementando la cantidad de aditivo para observar su comportamiento. Las muestras después de molerlas se prensaron y se calentaron a 1400°C .

En la Figura 5.3.1 se presenta el tamaño de la muestra después de prensarla.

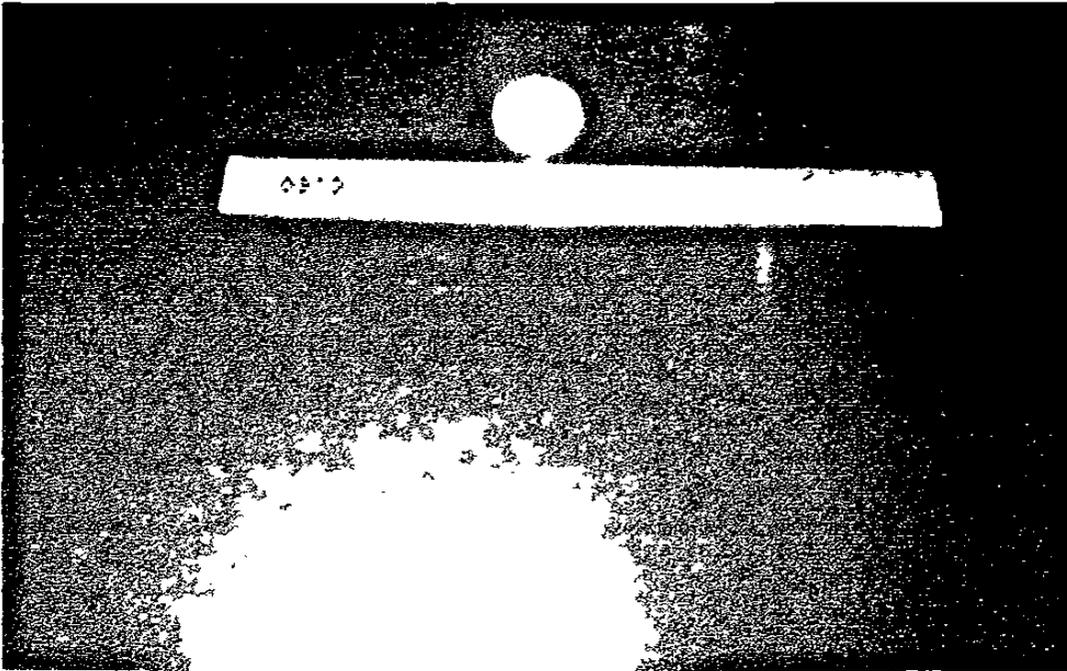


Figura 5.3.1 Tamaño de las muestras obtenidas después de prensarlas.

Se tomaron fotografías a las muestras compactadas antes y después de ser calentada a 1400°C Figuras 5.3.2, 5.3.3 respectivamente, en las que se aprecia claramente la disminución de la porosidad.

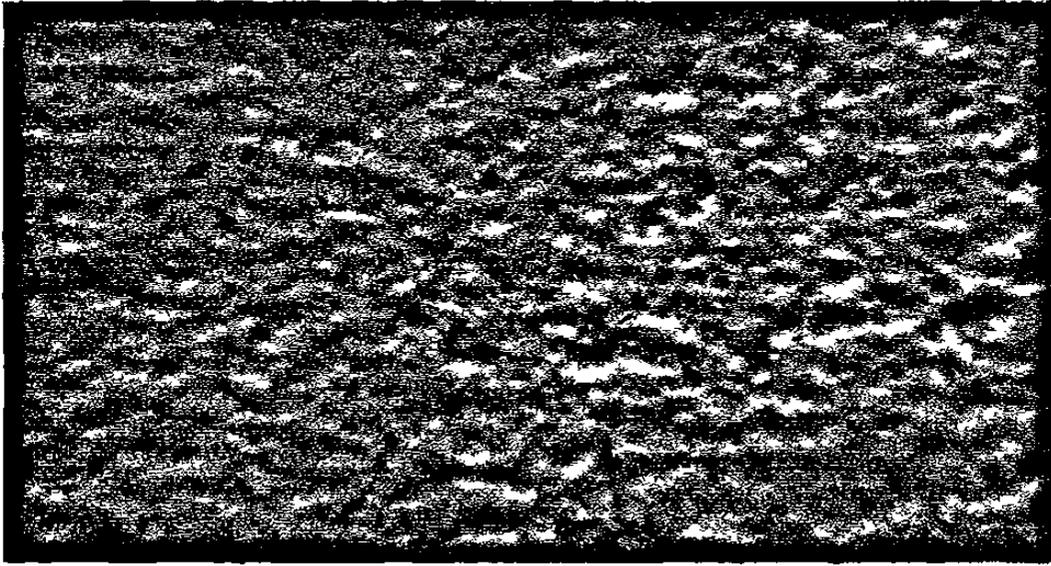


Figura 5.3.2 Estereografía de la muestra comprimida antes de ser calentada

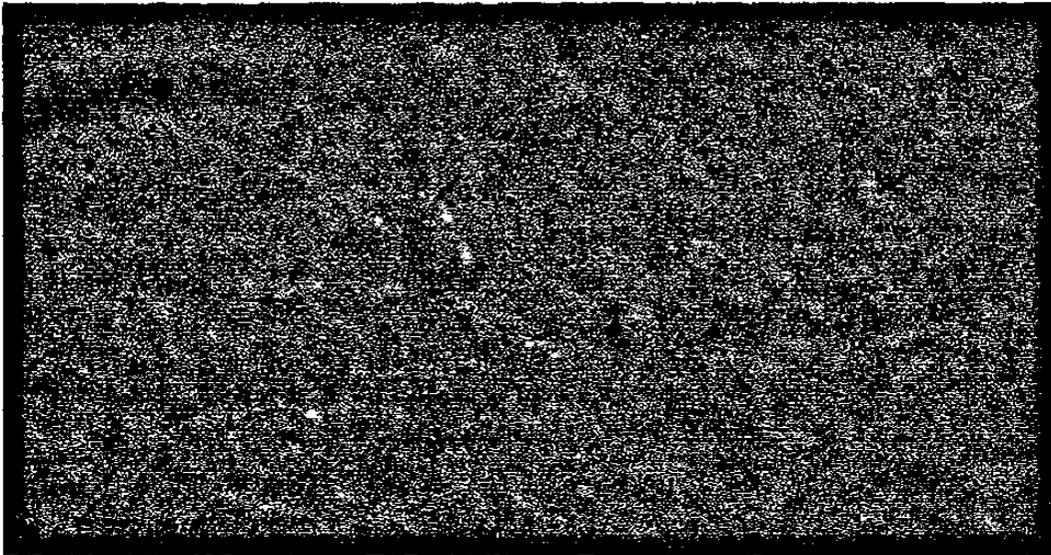


Figura 5.3.3 Estereografía de la muestra comprimida y calentada a 1400° C durante 6 horas

Las pruebas realizadas sin CaCO_3 , Tabla 5.3.1, se hicieron para comprobar lo indicado en la literatura que la espinela puede formar a partir de los 900°C pero sin sinterizar. En cuyos resultados se observa el porcentaje de pérdida en peso los cuales se debieron fundamentalmente al agua contenida como son el agua física, química y a la descarbonatación de las materias primas de inicio. En la Tabla 5.3.2 se presentan los experimentos realizados, la composición usada, el tiempo que permanecieron en el horno, la densidad obtenida y la pérdida en peso en los primeros experimentos. Los valores de la densidad se obtuvieron de acuerdo a la norma ASTM C-357 85 como se mencionó en el apartado 4.4.7 del capítulo 4, procedimiento experimental.

Tabla 5.3.1 Experimentos sin contenido de aditivo

Número de muestra	Composición moles	Tiempo (horas)	Observaciones o densidad (g/cm^3)	Pérdida en Peso (%)
1	$\text{Al}_2\text{O}_3=0.05$ $\text{MgO}=0.05$	6	No se sinteriza	3.22
2	$\text{Al}_2\text{O}_3=0.05$ $\text{MgCO}_3=0.05$	6	No se sinteriza	29.09
5	$\text{Al}_2\text{O}_3=0.05$ $\text{MgO}=0.05$	12	No se sinteriza	2.94
6	$\text{Al}_2\text{O}_3=0.05$ $\text{MgCO}_3=0.05$	12	No se sinteriza	29.03

Tabla 5.3.2 Experimentos realizados con muestras que contenían CaCO_3

Número de muestra	Composición en moles			Tiempo (Horas)	Observación O Densidad (g/cm^3)
	Al_2O_3	MgCO_3	CaCO_3		
3	0.05	0.05	0.015	6	No sinteriza
4	0.05	0.05	0.02	6	Si sinteriza
7	0.05	0.05	0.015	12	1.445
8	0.05	0.05	0.02	12	2.544
9	0.05	0.05	0.015	16	1.483
10	0.05	0.05	0.175	16	1.909
11	0.05	0.05	0.02	16	2.777
12	0.05	0.05	0.0225	16	2.7023
13	0.05	0.05	0.025	16	2.452
14	0.05	0.05	0.03	16	2.8533
15	0.05	0.05	0.019	6	sinteriza parcialmente
16	0.05	0.05	0.019	12	1.9178
17	0.05	0.05	0.02	12	2.8508
18	0.05	0.05	0.0225	6	2.25
19	0.05	0.05	0.0225	12	3.115
20	0.05	0.05	0.025	6	2.776
21	0.05	0.05	0.025	12	3.011

5.4 Experimentos con alúmina de 0.3 μm

Para probar la influencia que tiene el tamaño de las partículas sobre las muestras se experimentó con alúmina de 0.3 μ . Otra serie de experimentos se realizaron calcinando el carbonato de magnesio y el carbonato de calcio a 900°C por una hora antes de preparar la mezcla lo cual se explicará en el punto 6.4 del capítulo 6. Los resultados obtenidos se enlistan en la Tabla 5.4.1

Tabla 5.4.1 Experimentos con alúmina de 0.3 μm

Número de muestra	Composición en moles			Tiempo (Horas)	Densidad (g/cm ³)
	Al ₂ O ₃	MgCO ₃	CaCO ₃		
1	0.05	0.05	0.02	5	2.58
2	0.05	0.05	0.02	17	2.82
3 ^a	0.05	0.05	0.02	17	2.985
4 ^b	0.05	0.05	0.02	5	3.19

a Nota: Calentando el MgCO₃ a 900°C por una hora.

b Nota: Calentando el MgCO₃ y el CaCO₃ a 900°C por una hora.

En la Figura 5.3.4 se presenta una gráfica que relaciona la cantidad de carbonato de calcio utilizado en los experimentos y la densidad que presentan dichas muestras después de realizar el calentamiento.

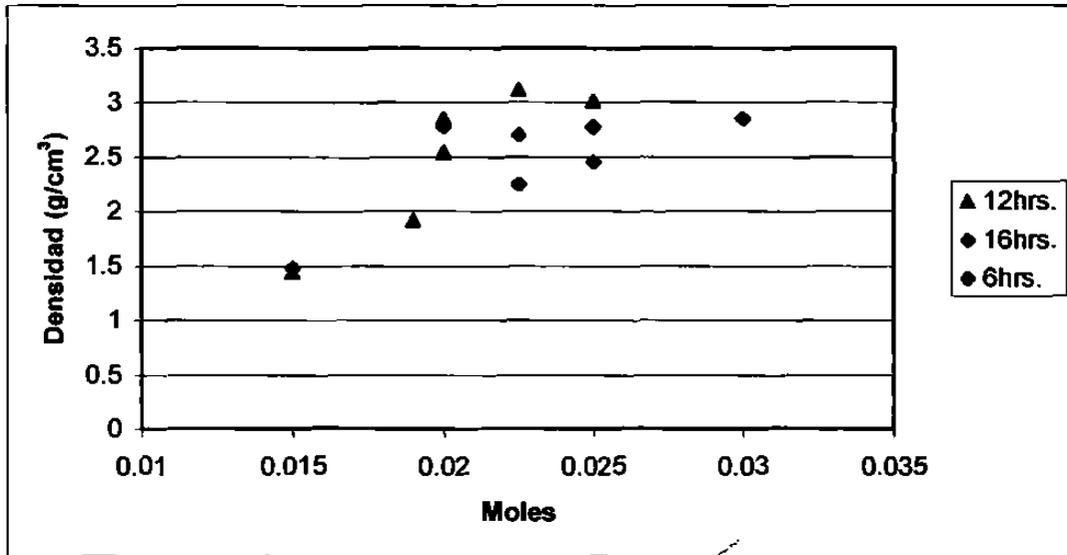


Figura 5.3.4 Gráfica de contenido en moles de CaCO_3 contra densidad. Datos tomados de la tabla 4.3.2

Se observa en la gráfica que los valores obtenidos a 12 horas de duración del calentamiento se alcanza el valor máximo de la densidad siendo el valor de 3.11g/cm^3 correspondiendo a 0.025 moles del carbonato de calcio.

5.5 Difractometría de rayos X

Para tener una referencia se obtuvo el difractograma característico de muestras de espinela comercial de 99 % de pureza el cual aparece en la Figura 5.5.1. Como se mencionó en el capítulo de la experimentación la muestra se molió hasta polvo muy fino en un mortero de ágata añadiéndole acetona para facilitar la molienda. Después, la muestra es colocada en un portamuestras de acero inoxidable, y se llevaba a cabo la difracción para ángulos desde 0° hasta 90° . La medición duraba media hora.

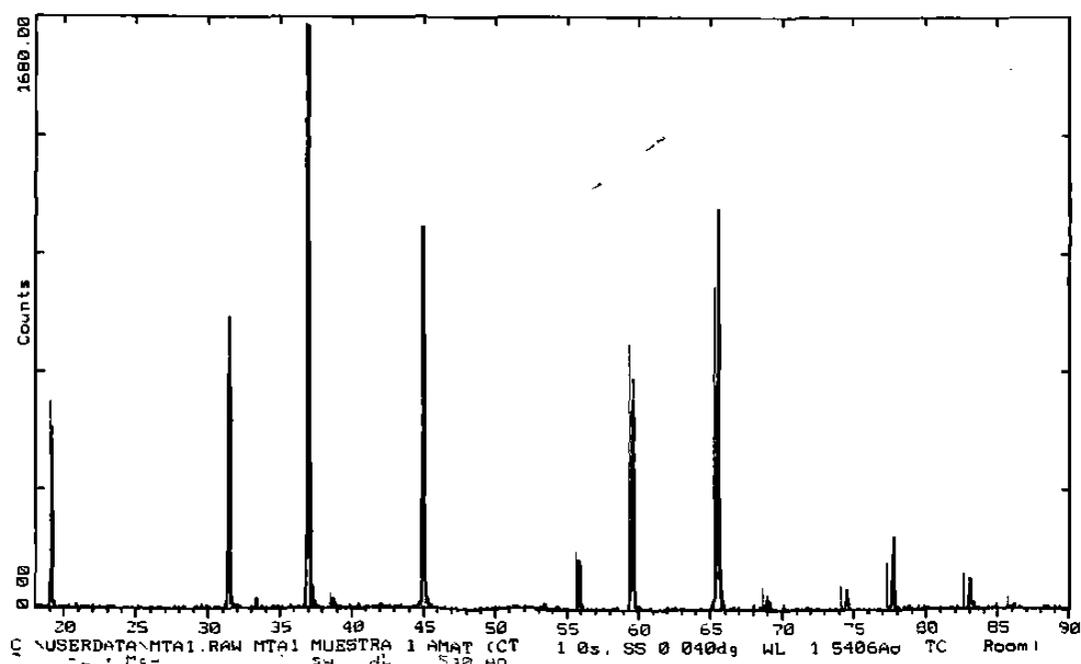


Figura 5.5.1 Difractograma de espinela pura comercial

El difractograma de la Figura 5.5.2 es de una muestra típica con composición de alumina de 0.05 moles, 0.05 moles de carbonato de magnesio y de 0.015 moles de carbonato de calcio. Esta muestra se calentó en un horno de resistencias a 950°C por 34 horas, se aprecia que a esta temperatura se logra obtener una muy pequeña cantidad de espinela $MgAl_2O_4$. Esta fase se caracteriza por los picos a 19°, 31°, 45° y 65° marcados con color café claro, los picos de color verde corresponden a la Al_2O_3 , y los color rosa el MgO y los de color azul al CaO. Estas tres últimas fases quedan sin reaccionar.

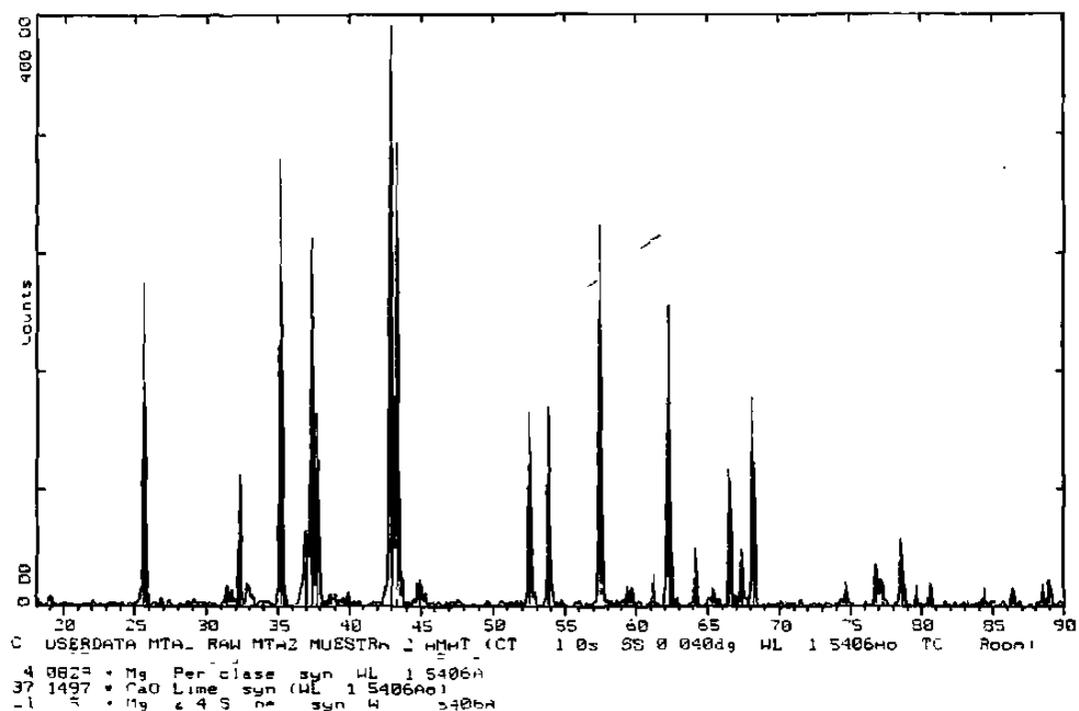


Figura 5.5.2 Difractograma de muestra calentada a 950°C por 34 horas

Los difractogramas correspondientes a los experimentos 1 y 2 de la Tabla 5.3.1 se encuentran en las Figuras 5.5.3 y 5.5.4. Estas pruebas se realizaron para entender el comportamiento y el grado de reacción de las sustancias expuestas a igual temperatura durante el mismo tiempo (6 horas y 1400°C respectivamente). En las dos pruebas se obtiene espinela y queda sin reaccionar alúmina y óxido de magnesio.

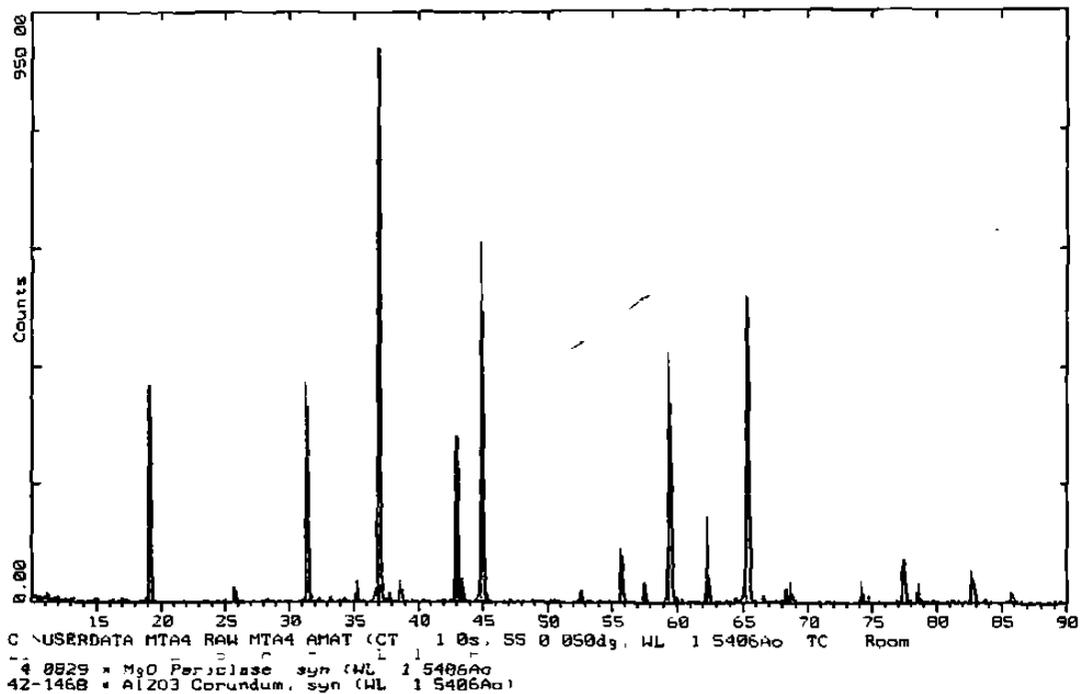


Figura 5.5.3 Difractograma de Al₂O₃ y MgO en proporción 1:1 molar

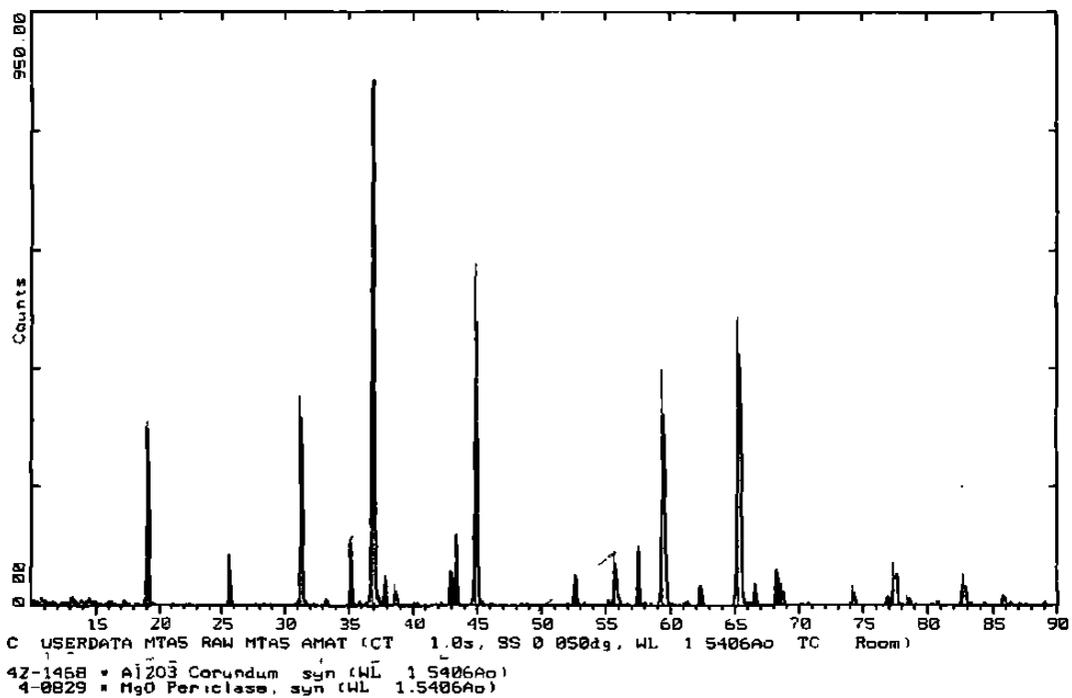


Figura 5.5.4 Difractograma de Al₂O₃ y MgCO₃ 1:1 molar

Los difractogramas de las Figuras 5.5.5, 5.5.6 y 5.5.7, corresponden a los experimentos 11,12 y 13 de la Tabla 5.3.2. Las tres pruebas se llevaron a cabo a 1400°C, contienen las mismas cantidades de alúmina y carbonato de magnesio lo único que varía es la cantidad de carbonato de calcio; la prueba 11 contiene 0.02 moles de CaCO_3 , la prueba 12 contiene 0.0225 y la prueba 13 contiene 0.025 moles. En dichas pruebas se calentaron las muestras durante 16 horas. En los resultados se puede observar que en las tres muestras se obtienen las mismas fases; espinela MgAl_2O_4 , aluminato de calcio (CaAl_2O_4), mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) y periclasa (MgO). Se produce mayor cantidad de mayenita cuando se incrementa la cantidad de carbonato de calcio.

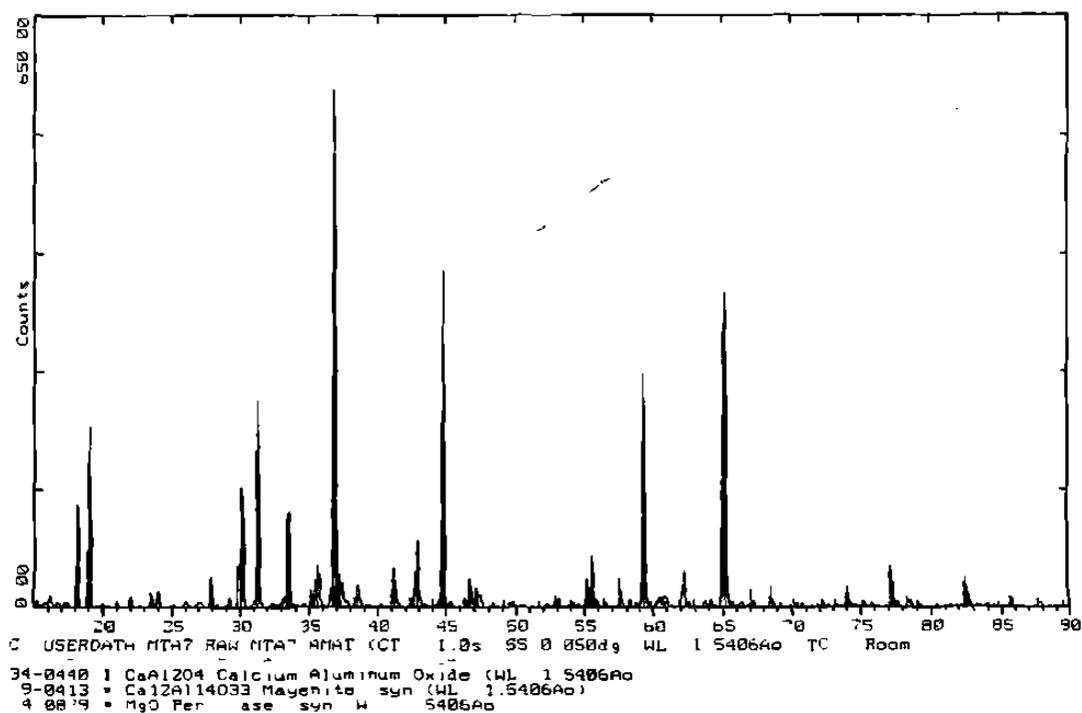


Figura 5.5.5 Difractograma de la muestra 11, Tabla 5.3.2 con 0.02 moles de CaCO_3 mantenida a 1400°C durante 16 horas.

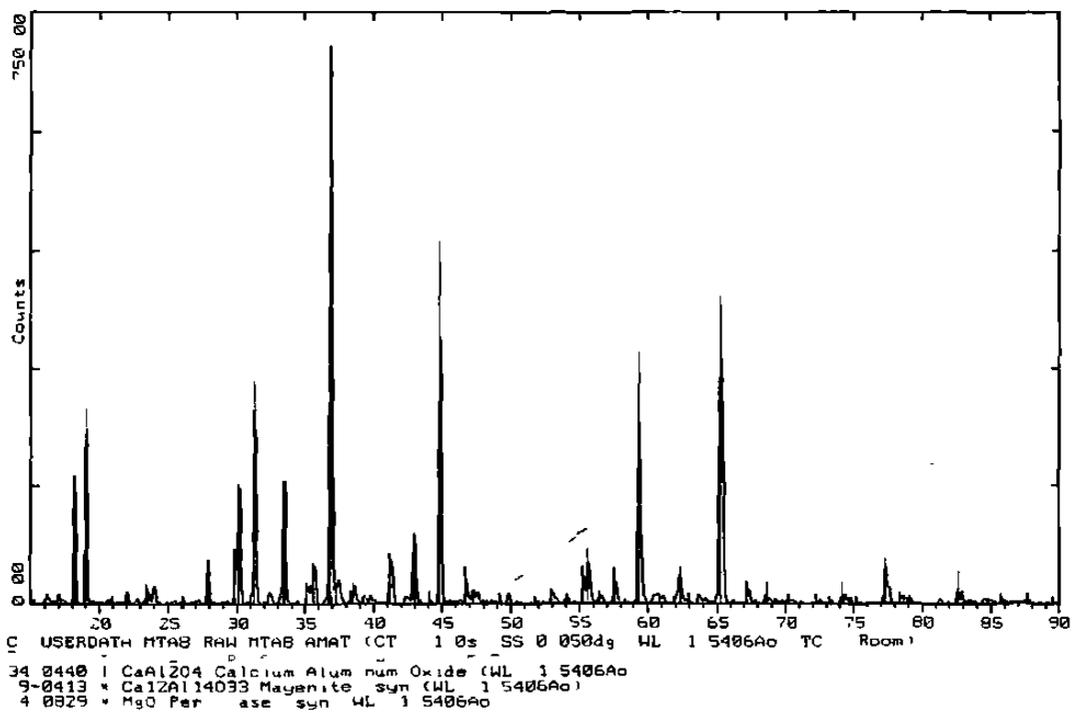


Figura 5.5.6 Difractograma de la muestra 12 con 0.0225 moles de CaCO₃ mantenida a 1400°C durante 16 horas.

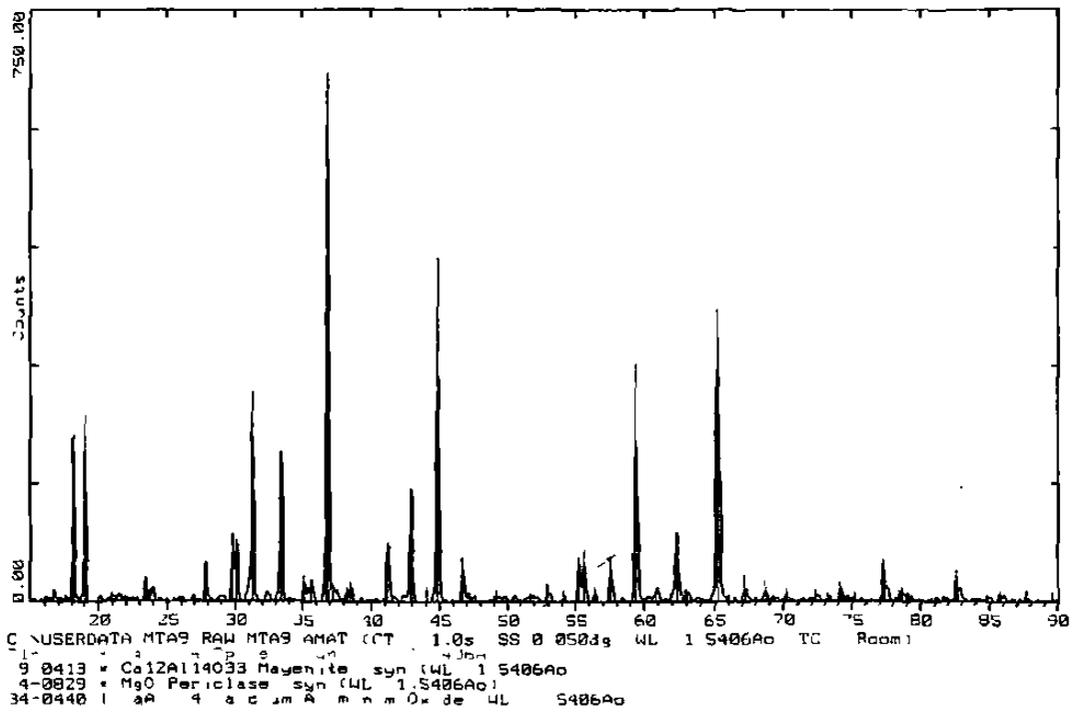


Figura 5.5.7 Difractograma de la muestra 13 con 0.25 moles de CaCO_3 mantenida a 1400°C durante 16 horas.

Los difractogramas que se obtuvieron de las muestras en los experimentos con alúmina de $0.3\mu\text{m}$ se presentan en las Figuras 5.5.8 y 5.5.9. El difractograma de la Figura 5.5.8 corresponde al experimento número 2 de la Tabla 5.4.1 con una composición de alúmina de 0.05 moles, 0.05 moles de carbonato de magnesio y 0.02 moles de carbonato de calcio. Esta muestra fue calentada a 1400°C durante 17 horas. El difractograma que se muestra en la Figura 5.5.9 se obtuvo a partir del experimento número 3 de la Tabla 5.4.1 con la misma composición que la muestra 2. La diferencia entre ellas es que el carbonato de magnesio utilizado se calienta primero a 900°C durante una hora antes de preparar la mezcla. Comparando estos dos difractogramas, se puede ver que el de la Figura 5.5.9 presenta una mayor cantidad de la fase espinela y menos de la fase mayenita.

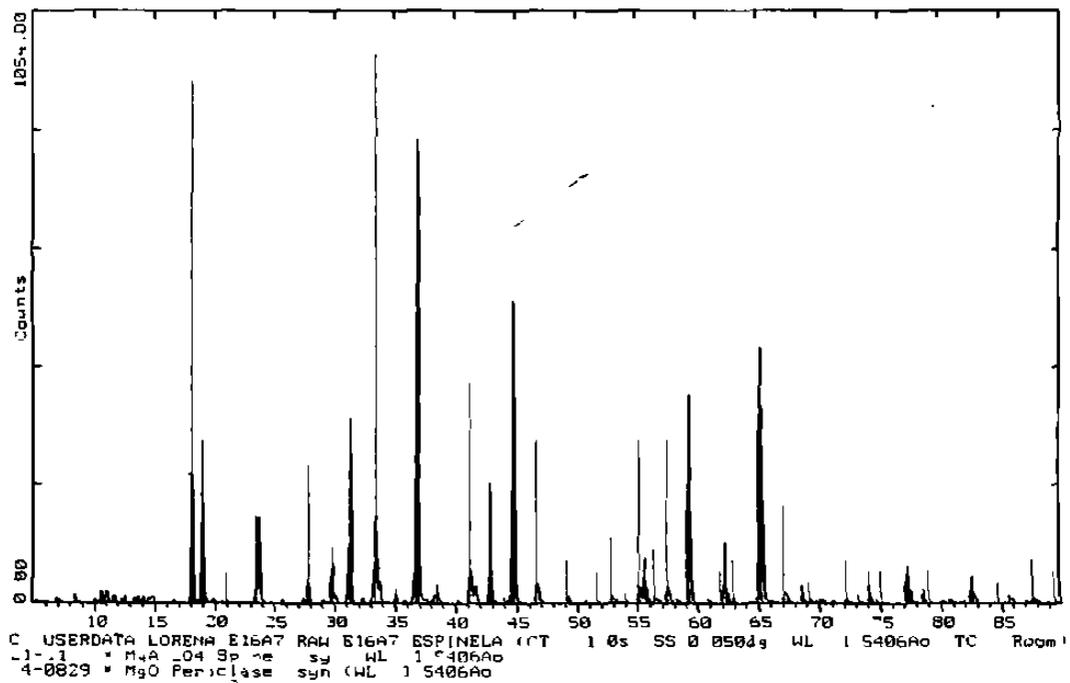


Figura 5.5.8 Difractograma de una muestra con alúmina de $0.3\mu\text{m}$

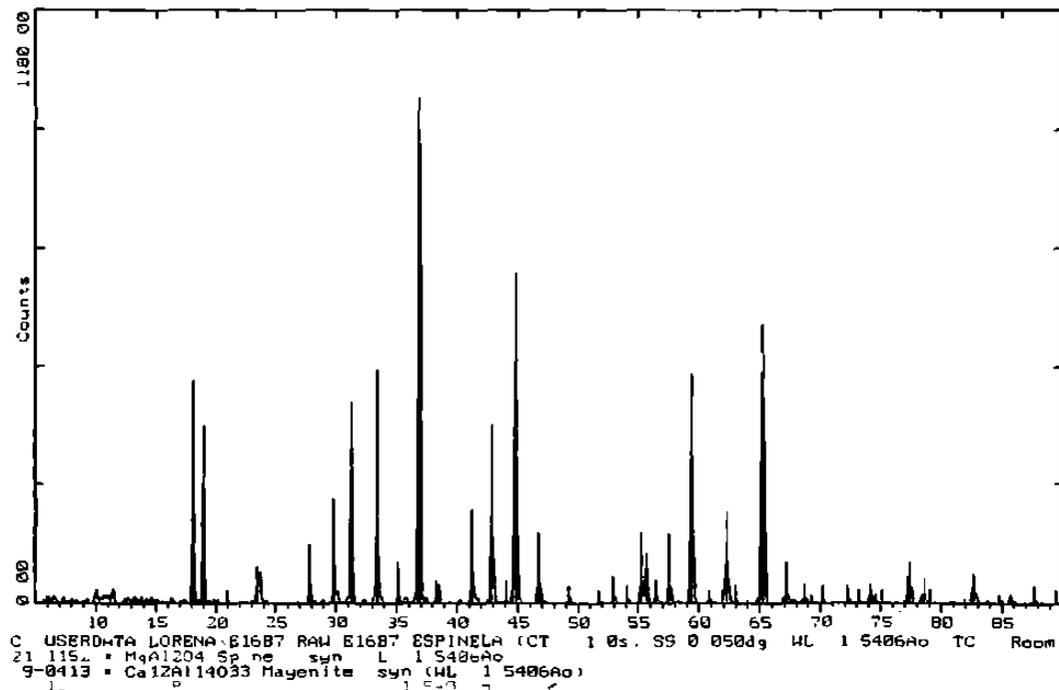


Figura 5.5.9 Difractograma de una muestra con alúmina de $0.3\mu\text{m}$ y MgCO_3 , calentada a 900°C durante una hora.

La muestra 4 de la Tabla 5.4.1 que se presenta en la Figura 5.5.10 se obtuvo calentando el carbonato de calcio y el carbonato de magnesio a 900°C durante una hora. En este tipo de muestras se obtiene una mayor cantidad de espinela comparada con las demás muestras. No presenta fase mayenita, y las fases de aluminato de calcio (CaAl_2O_4) y de óxido de magnesio (MgO) (periclasa) sin reaccionar, aparecen en menor cantidad.

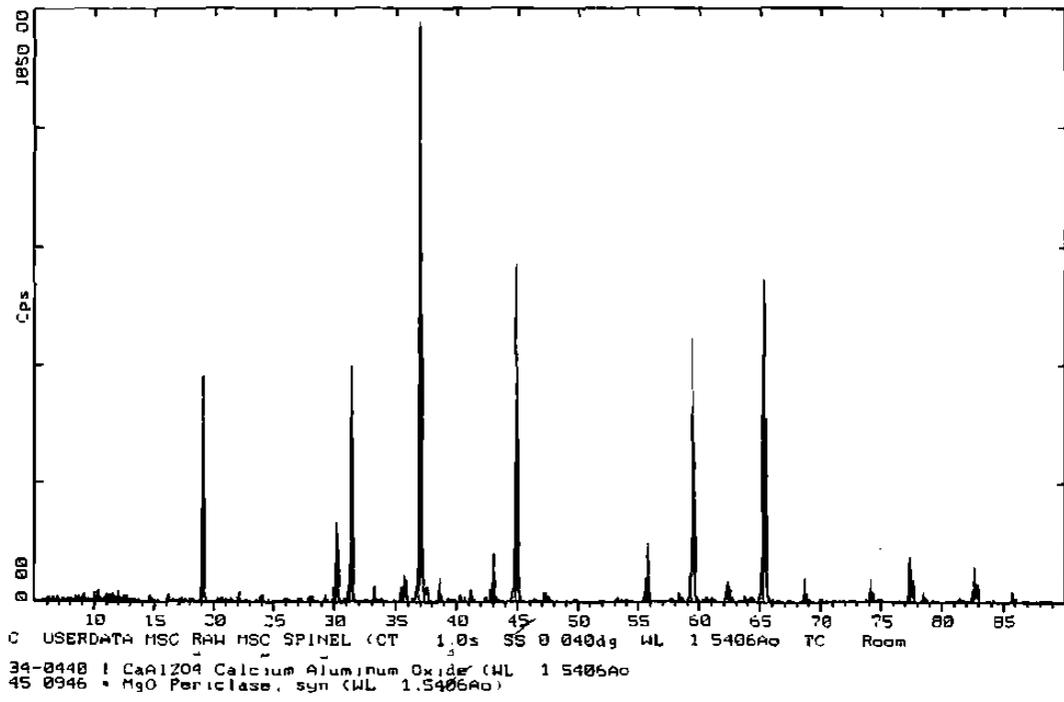


Figura 5.5.10 Difractograma de la muestra 4 con alúmina de $0.3\mu\text{m}$. El MgCO_3 y el CaCO_3 se calentaron a 900°C durante una hora.

5.6 Microscopía óptica

Como se mencionó en el capítulo anterior las muestras se encapsularon en resina en frío y después de ser pulidas, se les tomaron fotografías. Las fotografías de las Figuras 5.6.1, 5.6.2, 5.6.3 y 5.6.4 pertenecen a las muestras: de referencia, muestras 12, 13 y 16 respectivamente de la Tabla 5.3.2; la imagen de la Figura 5.6.5 corresponde a la muestra 4 de la Tabla 5.4.1.

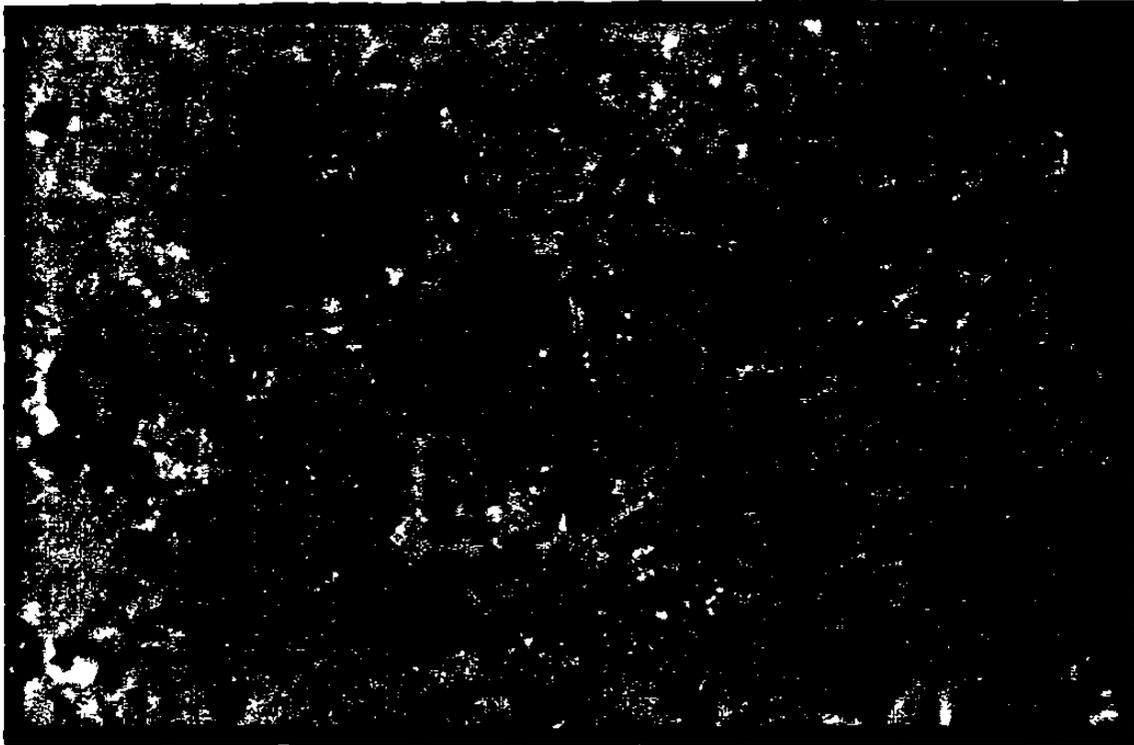


Figura 5.6.1 Imagen obtenida mediante microscopía óptica del MgAl₂O₄ comercial, la cual es la muestra de referencia tomada a (20X).

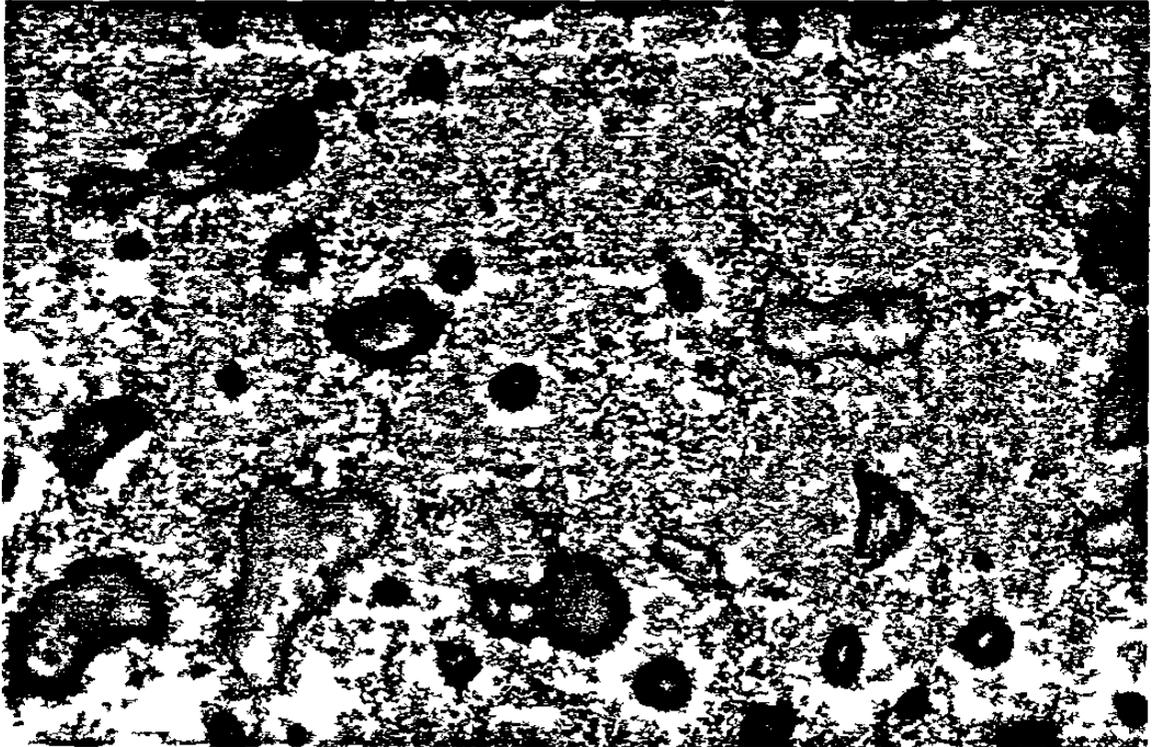


Figura 5.6.2 Microscopia óptica de la muestra 12 tomada a (20X)

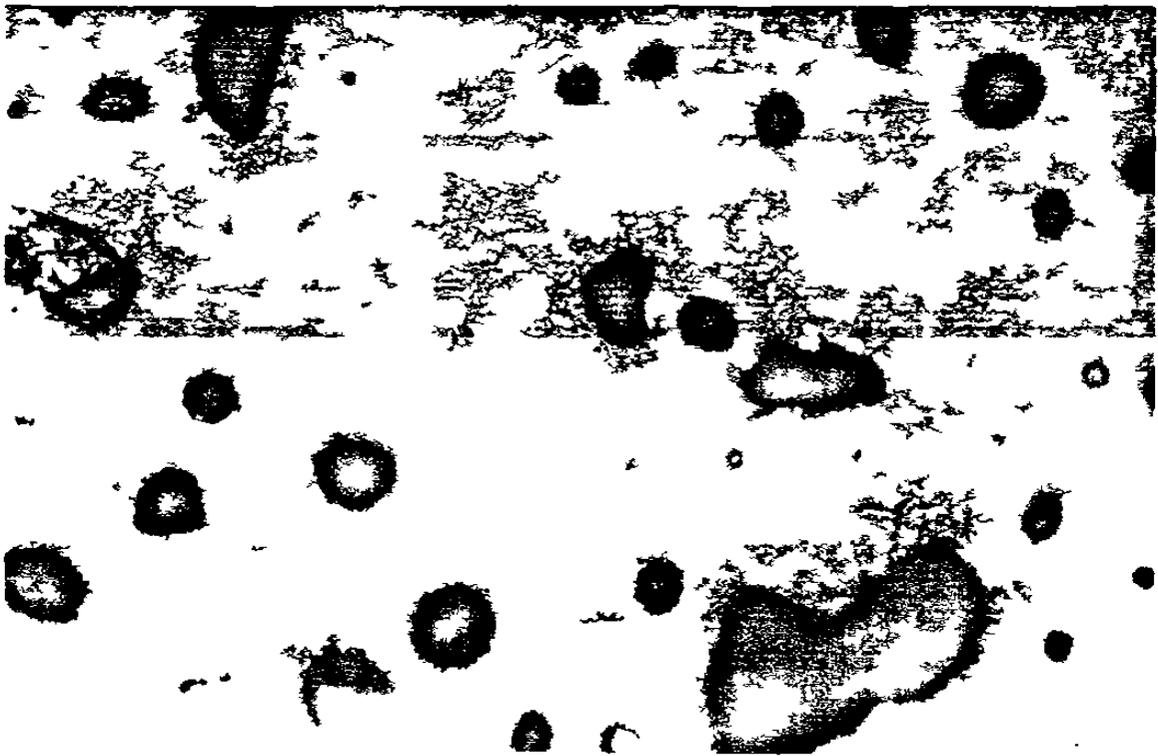


Figura 5 6 3 Imagen obtenida mediante microscopia óptica de la muestra 13 tomada a (20X)

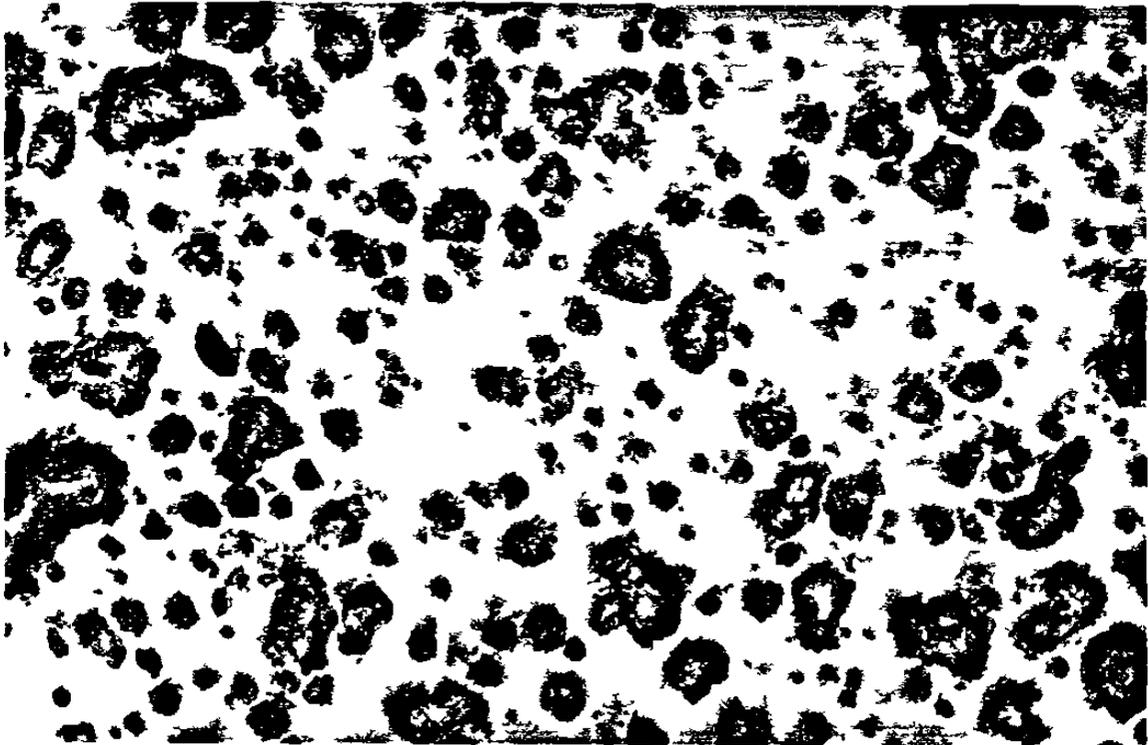


Figura 5.6.4 Microscopia óptica de la muestra 1 tomada a (10X) de la tabla 5.4.1

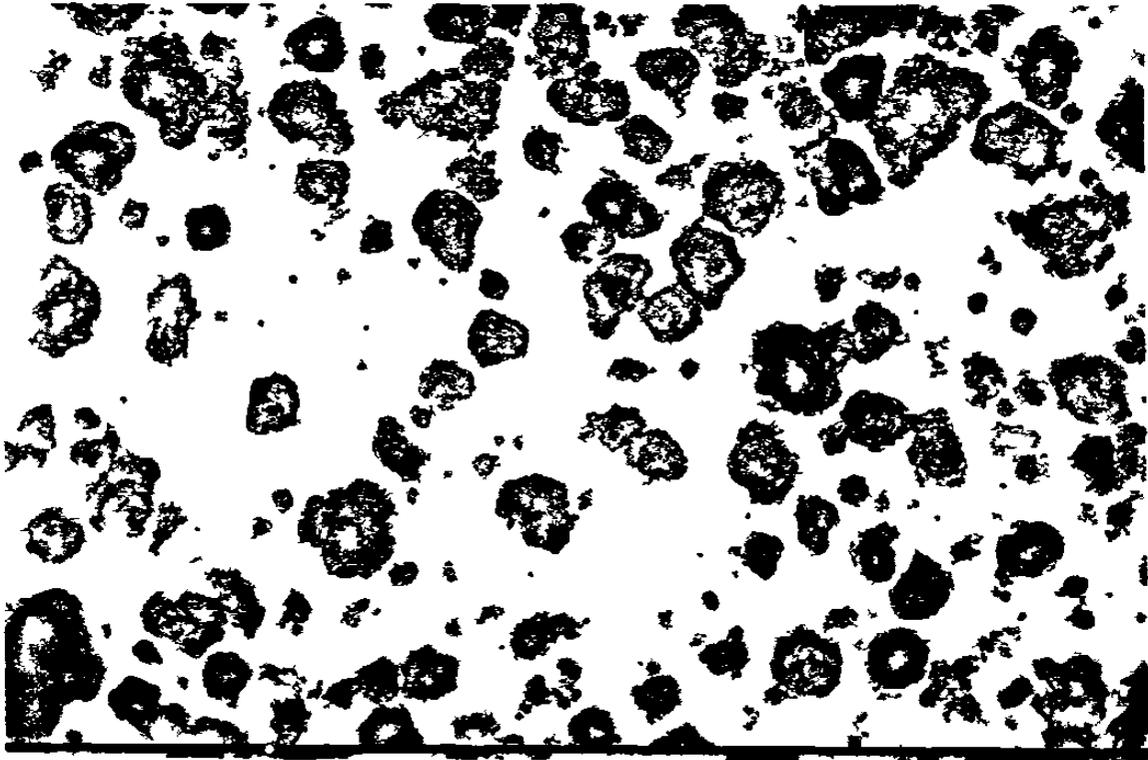


Figura 5.6.5 Imagen obtenida mediante microscopia óptica de la muestra 4 Tabla 5.4.1 tomada a (10X)

5.7 Medición de microdureza

La Tabla 5.7.1 ilustra los valores obtenidos de microdureza Vickers, estos ensayos se realizaron con una carga de 300g y un tiempo de 15 segundos sobre las muestras pulidas. Se escogieron dichos parámetros después de probar con cargas de: 100, 200, 300, 500 y 1000 g. Se observó que con las cargas de 500 y 1000 g los valores de dureza se alejaban de los valores obtenidos a 300 g.

Tabla 5.7.1 Valores de microdureza Vickers de diferentes muestras

<i>MUESTRA</i>	<i>DUREZA VICKERS (HV)</i>
<i>Espinela comercial</i>	1238
<i>11</i>	1186
<i>12</i>	1200
<i>13</i>	1136
<i>16</i>	1149
<i>MUESTRAS CON ALÚMINA DE 0.3µm</i>	
<i>1</i>	1546
<i>2</i>	1435

El valor reportado de microdureza Vickers para el $MgAl_2O_4$ es de 1650 (HV) según

David W. Richardson [52]

5.8 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras pulidas con alúmina y recubiertas con carbón se observaron en el microscopio electrónico de barrido. La Figura 5.8.1 presenta una matriz de aluminato de magnesio y una fase de color blanco con forma alargada de alúmina que queda sin reaccionar. Esto se continúa con los espectros en dispersión de energía de rayos X adjuntos a la misma figura

Figura 5.8.1 Imagen de la matriz de aluminato de magnesio y zonas de alúmina sin reaccionar.

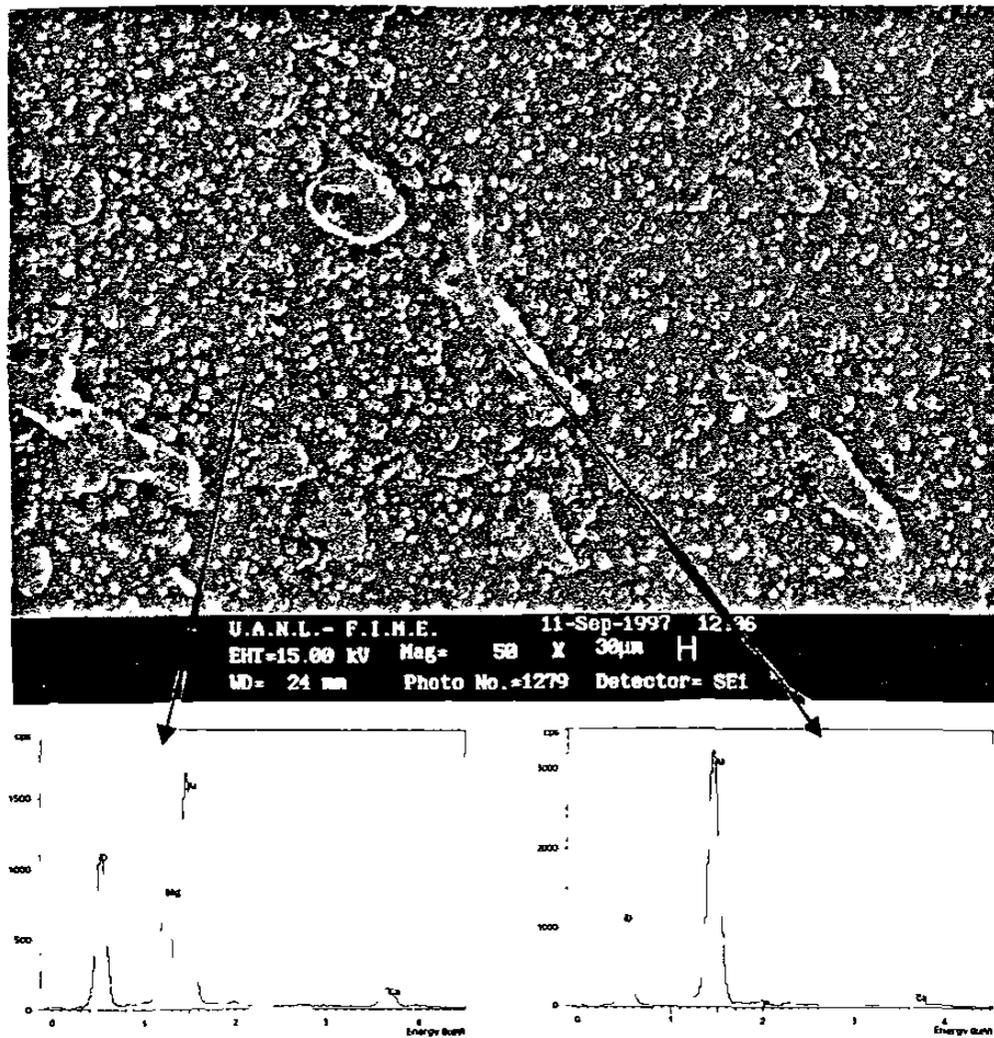


Figura 5.8.1 Imagen de la matriz de aluminato de magnesio y zonas de alúmina sin reaccionar.

En la Figura 5.8.2 se observa una fase oscura de MgO y alrededor de esto espinela en forma de granos blancos.

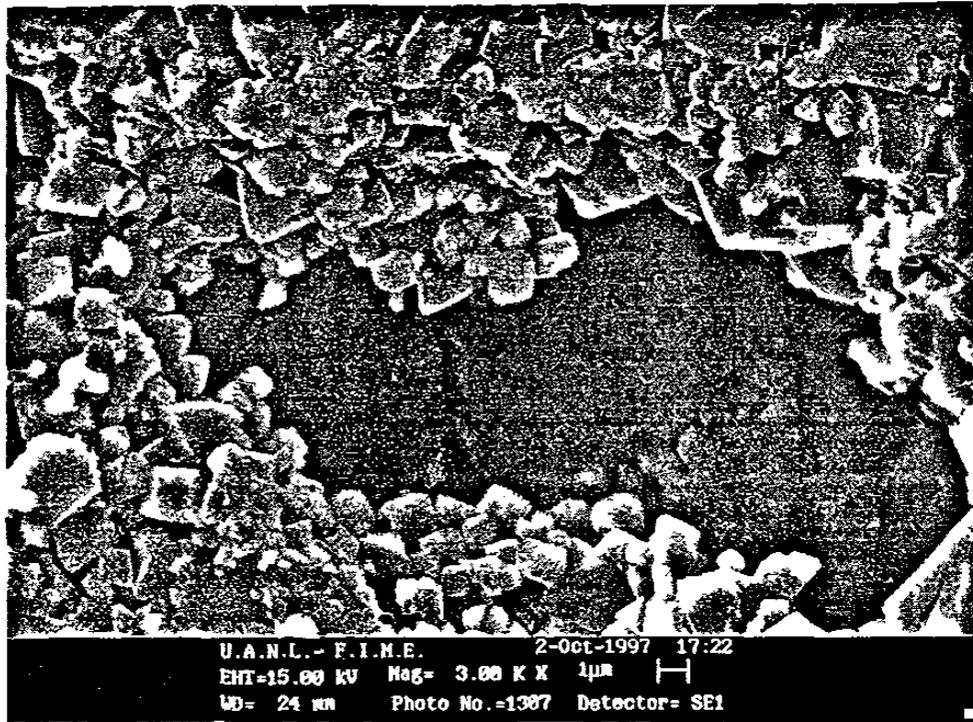


Figura 5.8.2 Cristales de espinela rodeando la fase de MgO.

En la Figura 5.8.3 aparecen los espectros en dispersión de energía de rayos X que se obtuvieron de las fases negra y en la fase blanca. Los dos corresponden al aluminato de magnesio. También se observan poros redondos que muestran la salida de CO₂.

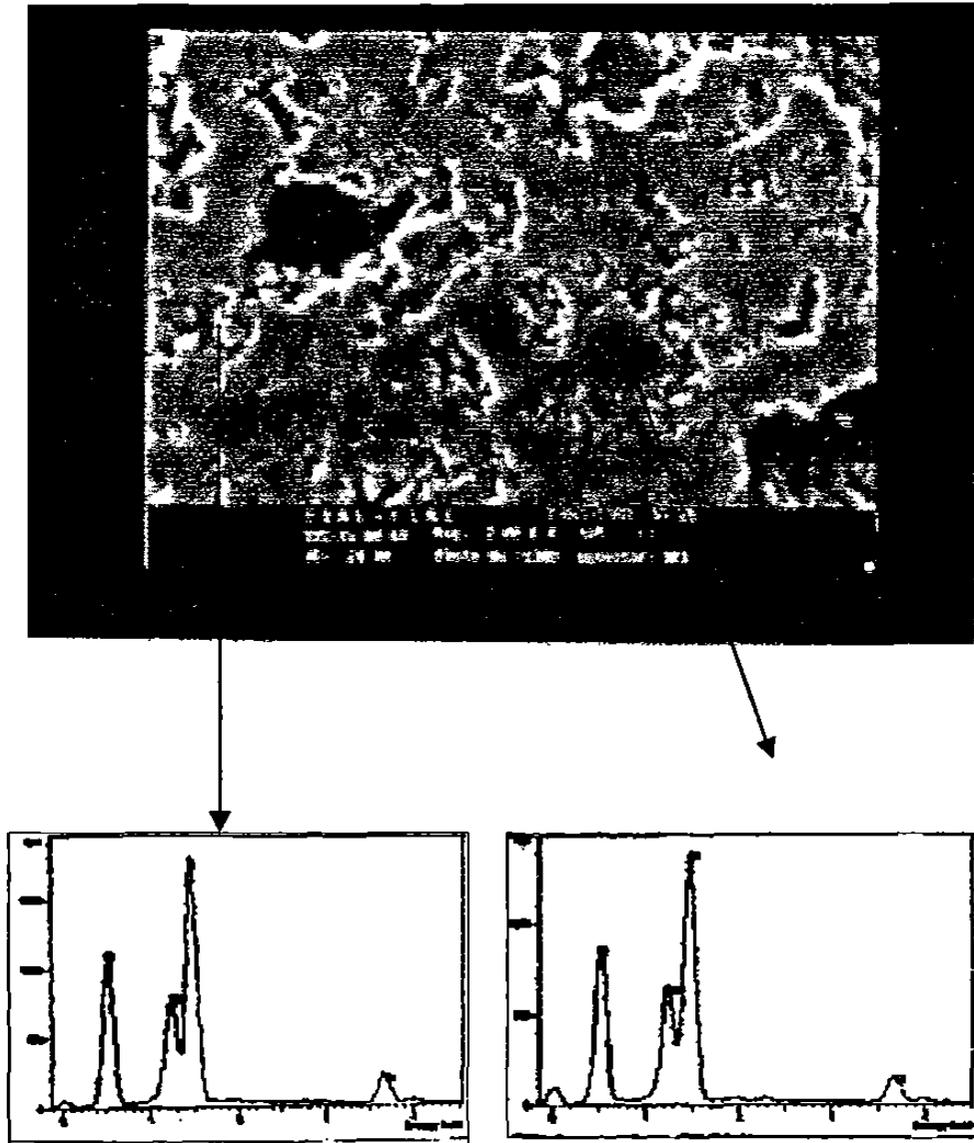


Figura 5.8.3 Los difractogramas muestran la misma fase de MgAl₂O₄ en las zonas blancas y negras.

La fase señalada en la Figura 5.8.4, contiene una cantidad mínima de calcio como se puede ver a partir del espectro correspondiente a esta figura.

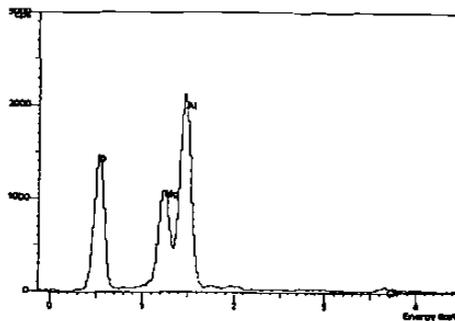
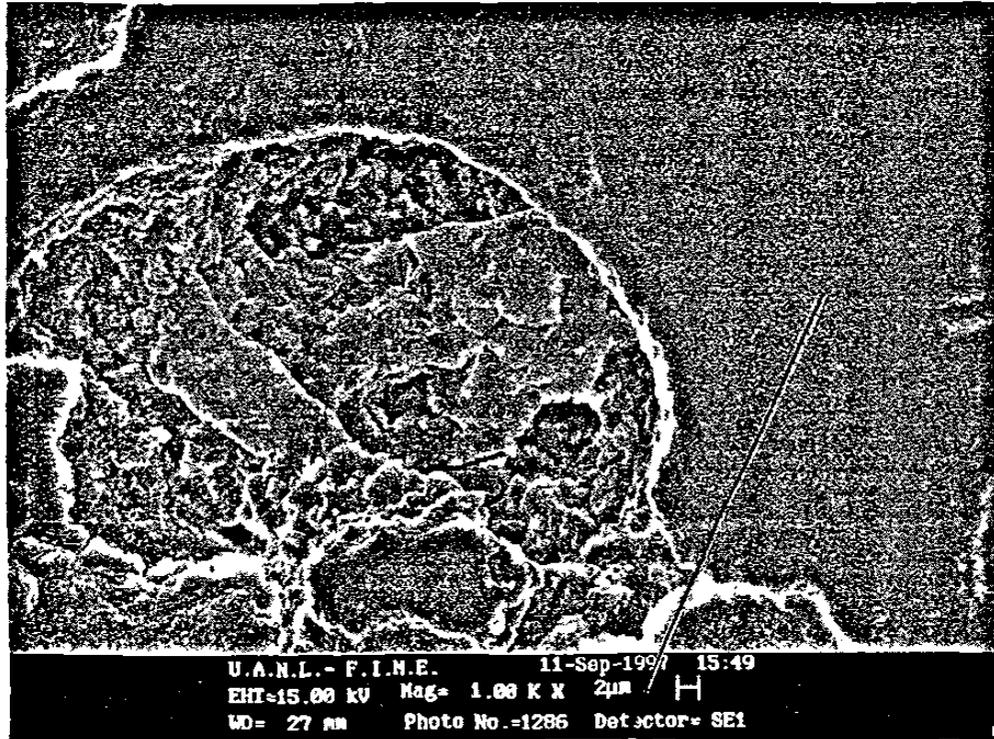


Figura 5.8.4 Matriz de aluminato de calcio con cantidades pequeñas de calcio.

5.9 Análisis térmico diferencial

Para los análisis térmico diferencial se prepararon dos muestras iguales, una de las cuales fue prensada y la otra no. Los análisis se llevan a 1400° C y los resultados se presentan en las Figuras 5.9.1 y 5.9.2.

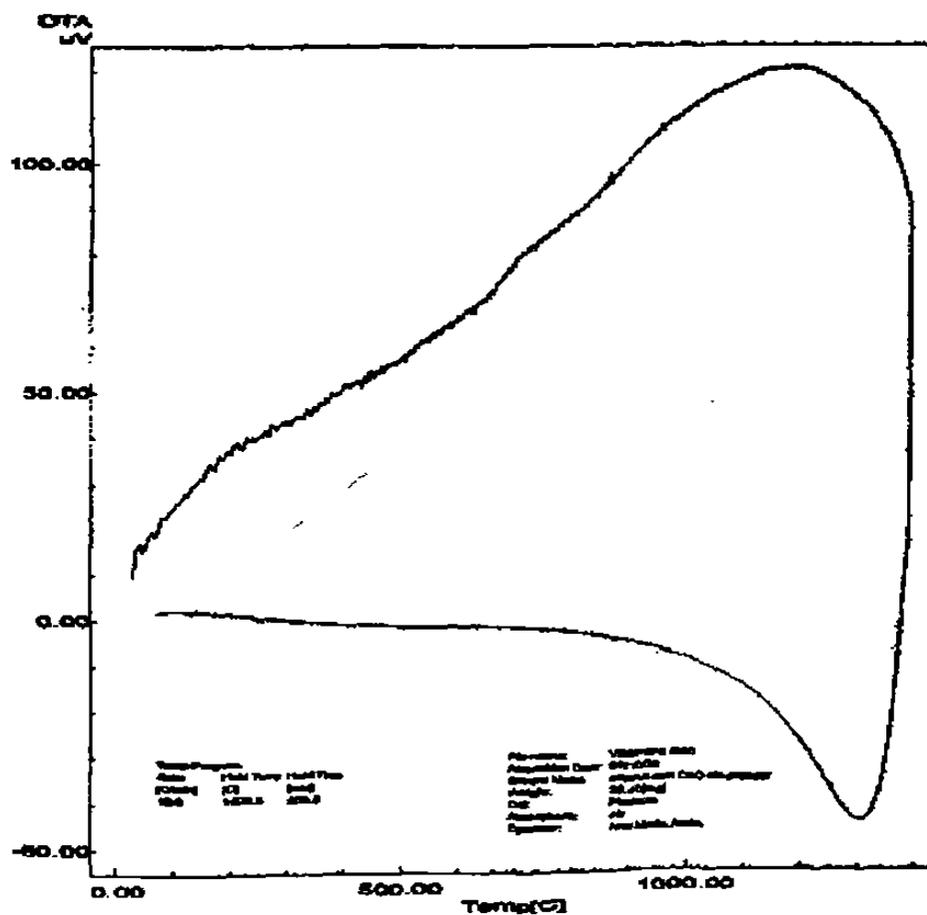


Figura 5.9.1 Gráfico obtenido en el Analizador térmico diferencial de la espinela no tratada térmicamente y sin prensar.

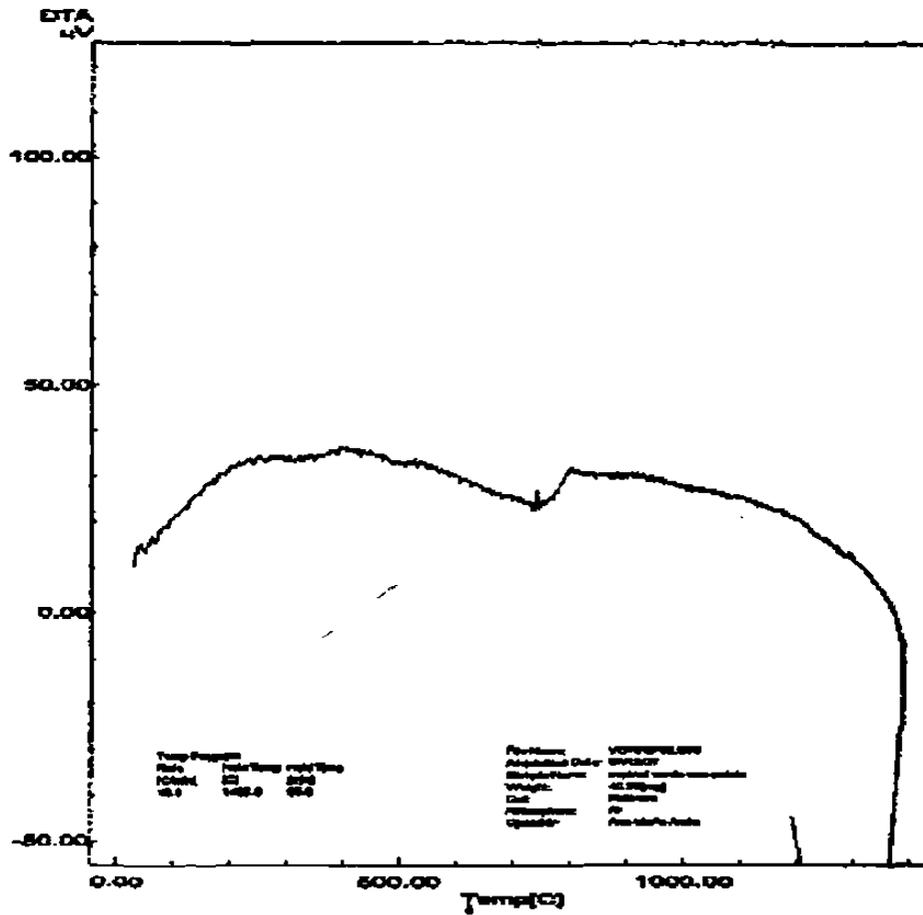


Figura 5.9.2 Gráfico obtenido en el Analizador térmico diferencial. Muestra de espinela prensada sin tratamiento térmico

La Figura 5.9.3 corresponde a un análisis con el Analizador térmico diferencial para una espinela pura comercial. De igual manera la Figura 5.9.4, pertenece a la espinela obtenida por el método desarrollado en este trabajo, siendo esta prueba la 16 de la Tabla 5.3.2. Dada la similitud en las curvas obtenidas se puede inferir, que se trata del mismo compuesto.

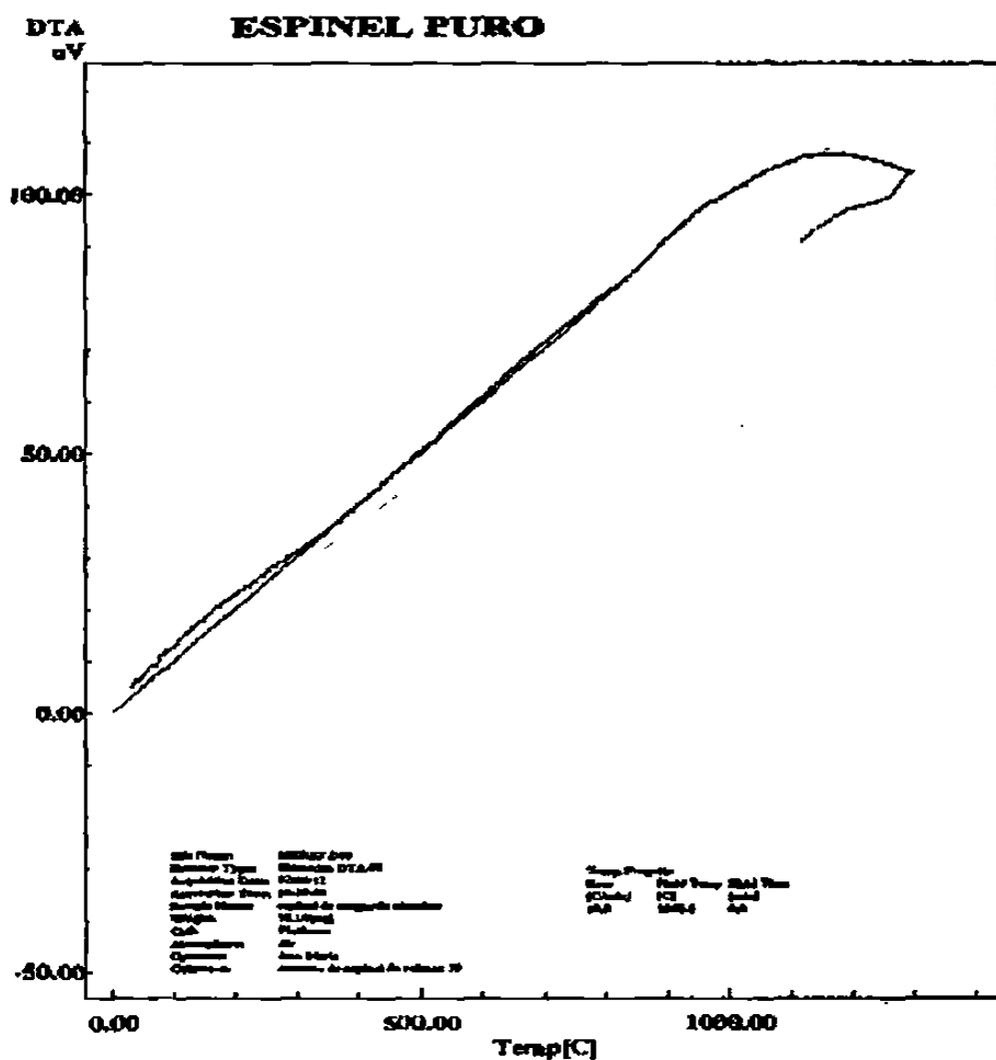


Figura 5.9.3 Gráfico obtenido en el Analizador térmico diferencial de una muestra comercial.

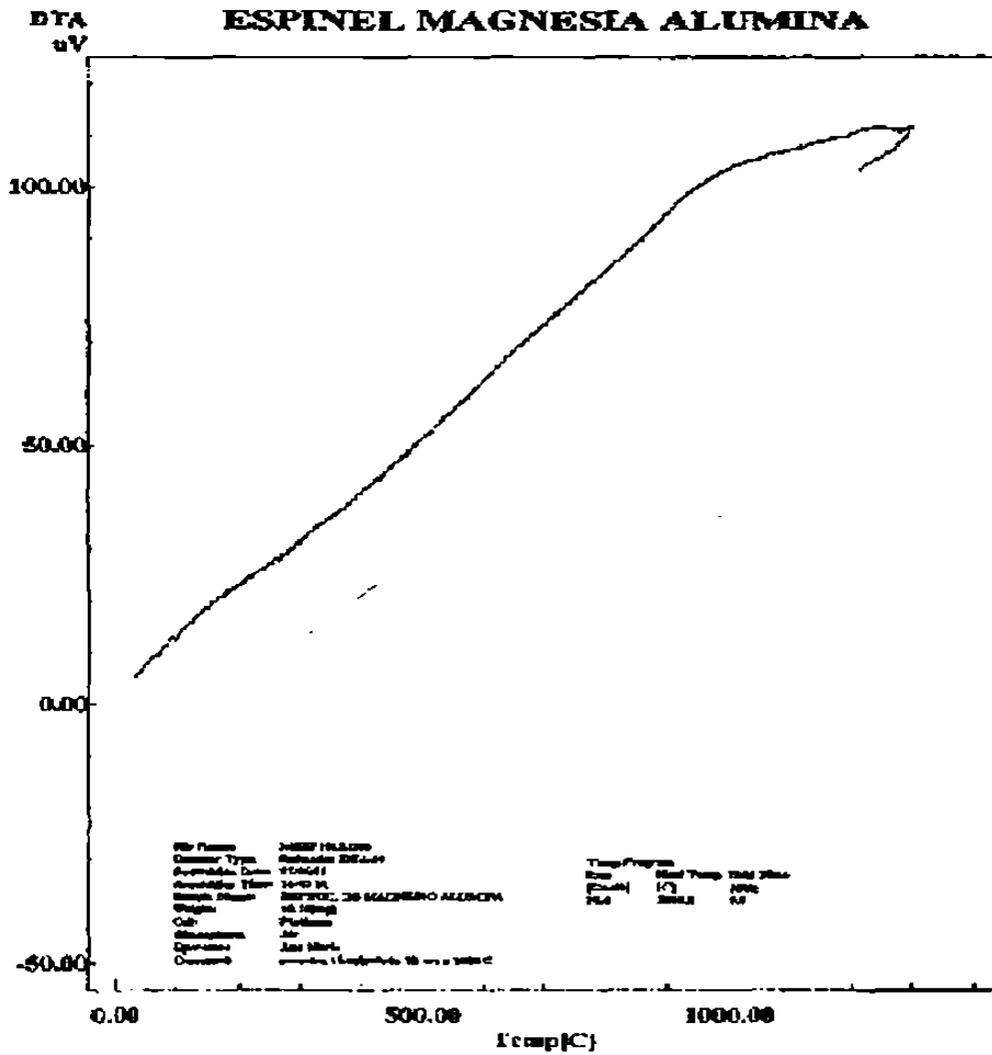


Figura 5.9.4 Gráfico obtenido en el Analizador térmico diferencial, correspondiente a la muestra 16.

CAPITULO 6

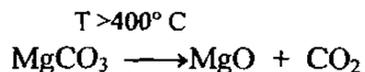
DISCUSIÓN

6.1 Introducción

El análisis de los resultados obtenidos en la experimentación se presentan en este capítulo, explicando los fenómenos ocurridos su relación con respecto a los resultados reportados en la literatura.

6.2 Análisis de las materias primas

En la Figura 5.2.1 del capítulo de resultados, el gráfico del Analizador térmico diferencial para el carbonato de magnesio presenta tres picos endotérmicos. Como se mencionó en el capítulo de experimentación el reactivo utilizado contiene $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hidromagnesita). El primer pico a 260°C es debido a que se libera el agua de hidratación, (los $4\text{H}_2\text{O}$ que contiene la muestra), el segundo pico se presenta a los 420°C por la descomposición del hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), el tercer pico es la descomposición del carbonato de magnesio de para formar óxido de magnesio y dióxido de carbono. Esto inicia a temperaturas superiores a los 400°C [53,54].



La Figura 5.2.2 presenta un solo pico endotérmico entre 700° y 800° C. Esto indica que separa el CO₂ del carbonato de calcio, cabe mencionar que este reactivo solo contiene CaCO₃.

La curva del óxido de magnesio de la Figura 5.2.3 muestra un pequeño pico endotérmico a los 380° C que nos indica el desprendimiento del hidróxido formado con las moléculas de agua y el MgO.

6.3 Resultados de los experimentos realizados.

Las pruebas preliminares se llevaron a cabo en una mufla a una temperatura de 996° C durante 34 horas, con una composición de la muestra de 38.97% en peso de MgCO₃, 47.5% en peso de Al₂O₃ y 13.86% en peso de CaCO₃. Dicha muestra presenta en su difractograma de la Figura 6.3.1 la formación de espinela de aluminato de magnesio (MgAl₂O₄) en los picos 19, 31.4, 37, 45, 65.5 y 78°. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Joseph T. Bailey y Ralston Russel, JR. [55]. Para la reacción del estado sólido de cerámicos de alúmina y magnesio, la formación de espinela se lleva a cabo, empezó de los 925 a los 950° C.

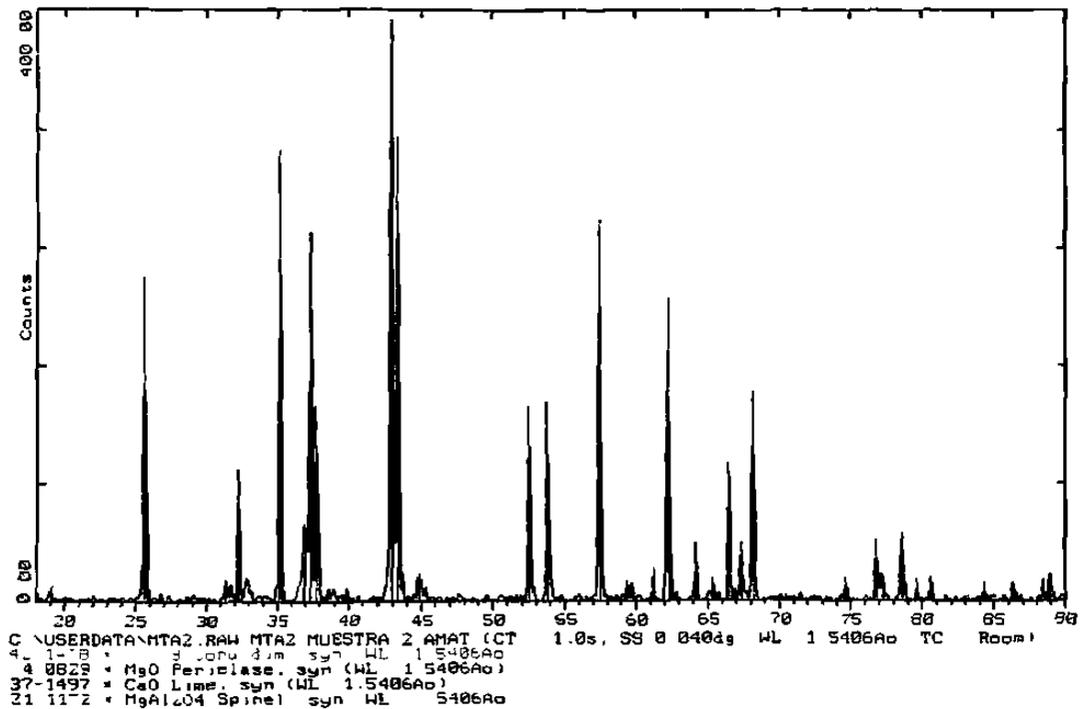


Figura 6.3.1 Difractograma típico de las muestras calentadas a 950° C.

El difractograma nos indica que la reacción no se completó porque se presentan las fases corundum, periclase y óxido de calcio, por consiguiente se deduce la necesidad de aumentar la temperatura a valores superiores los 950° C para que se efectúe la reacción completa.

Los experimentos 1 y 2 de la Tabla 5.3.1 se llevaron a cabo a 1400° C por 6 horas, las muestras son 1:1 molar, ninguna de las dos muestras presentan sinterizado, las pastillas quedan de consistencia suave que al presionarlas con la mano se desmoronan. Los difractogramas respectivos indican que la muestra 1 tiene ligeramente, mayor cantidad de espinela en comparación con la muestra 2. Debido a que en la muestra 2 el carbonato primero se descompone a MgO y después se combina con la alúmina.

Como las muestras 1 y 2 no presentaron sinterizado se experimentó con cantidades equimoleculares de MgCO_3 y Al_2O_3 agregándoles una cantidad variable de CaCO_3 , la prueba 3 contiene 0.015 moles y la prueba 4, contiene 0.02 moles (Tabla 5.3.2). De estas dos muestras la que obtuvo buen sinterizado fue la muestra 4. Posteriormente se realizaron las mismas composiciones de las muestras 1,2,3 y 4, las cuales se calentaron durante 12 horas a 1400°C . Las muestras 5 y 6 que tienen las composiciones 1 y 2 respectivamente, no presentaron sinterizado a 12 horas de calentamiento. El experimento 7 si logra un sinterizado a 12 horas pero presenta un valor de densidad bajo: $\rho = 1.4445\text{ g/cm}^3$. Si se compara con la muestra 3, de igual composición, a 6 horas ésta no presenta sinterizado. La muestra 8 con 0.02 moles de CaCO_3 presenta sinterizado y registra densidad de $\rho = 2.544\text{ g/cm}^3$. Sobre la base de los resultados de las muestras anteriores se descartó seguir experimentando con mezclas sin CaCO_3 , ya que sin carbonato de calcio las muestras no mostraron sinterizado. Por esta razón se escogieron mezclas que tuvieran cantidades de CaCO_3 entre 0.015 y 0.03 moles. Las muestras 9,10,11,12,13 y 14 se calentaron durante 16 horas a 1400°C , la prueba que obtiene mayor densidad es la número 14, con 0.03 moles de CaCO_3 . Por otra parte, mezclas con cantidades superiores a 0.03 moles formaron fase líquida en grandes cantidades, ocasionando que la pastilla perdiera sus dimensiones y reaccionara con el crisol, se adhería al fondo y en las paredes. Además cambiaba de color blanco a azul verde, los análisis mostraron la formación de aluminatos de calcio.

Los difractogramas de las figuras 5.5.5, 5.5.6 y 5.5.7 corresponden a los experimentos número 11,12 y 13 respectivamente, dichos difractogramas se obtuvieron a las mismas condiciones: velocidad de barrido de $0.5^\circ/\text{seg}$, difracción entre 10° a 90° , longitud de onda de los rayos X, 1.5418 Angstroms, temperatura ambiente. Las tres muestras presentan las mismas fases. Para diferenciar la cantidad obtenida de cada una de ellas se midieron los picos donde se presenta la fase, Tabla 6.3.1.

Tabla 6.3.1 Cantidad de fase obtenida en intensidad relativa

<i>Número de muestra</i>	<i>Nombre de la fase</i>			<i>Cantidad de fase en intensidad relativa</i>			
<i>Muestra 11</i>	Mayenita	pico 18	117.8	Pico 33.5	102.6	Pico 41.5	29.3
<i>Muestra 12</i>	Mayenita	pico 18	163.5	Pico 33.5	146.6	Pico 41.5	62
<i>Muestra 13</i>	Mayenita	pico 18	214.2	Pico 33.5	191.7	Pico 41.5	78.9
<i>Muestra 11</i>	Periclase (MgO) libre			pico 43	73.3	Pico 62.5	24.4
<i>Muestra 12</i>	Periclase (MgO) libre			pico 43	90.2	Pico 62.5	45.1
<i>Muestra 13</i>	Periclase (MgO) libre			pico 43	140.9	Pico 62.5	84.5
<i>Muestra 11</i>	Aluminato de calcio (CaAl ₂ O ₄)			pico 30	131.9	Pico 35.5	39.0
<i>Muestra 12</i>	Aluminato de calcio (CaAl ₂ O ₄)			pico 30	146.6	Pico 35.5	39.4
<i>Muestra 13</i>	Aluminato de calcio (CaAl ₂ O ₄)			pico 30	78.9	Pico 35.5	28.1

Las gráficas para cada una de las fases se indican en la Figura 6.3.2. En el inciso (a) se observa que la muestra 13 presenta valores superiores de fase mayenita, seguida por la muestra 12. La que presenta menor cantidad de esta fase es la muestra número 11. En la gráfica (b) el óxido de magnesio libre (periclase) se presenta en mayor cantidad en la muestra 13, después en la 12 y finalmente la muestra 11 tiene la menor cantidad de MgO libre. En el gráfico del inciso (c) se puede ver que la fase de aluminato de calcio (CaAl₂O₄) está presente en mayor cantidad, en la muestra 11, disminuye en la 12 y la menor cantidad se presenta en la muestra 13.

De estas tres muestras la que tiene el valor de densidad aparente superior es la muestra 11, ésta además posee la menor cantidad de fases mayenita y periclase libre.

Tomando en cuenta los resultados anteriores consideramos que las muestras con más espinela, más sinterización deben tener 0.02 moles de aditivo (carbonato de calcio).

Por consiguiente se realizaron los experimentos 15 y 16 con carbonato de calcio de 0.019 moles calentadas durante 6 y 12 horas respectivamente. Los resultados mostraron que a 6 horas no se obtiene sinterización mientras que a 12 horas se

obtuvo una densidad de $\rho = 1.9178 \text{ g/cm}^3$ valor que esta lejos del valor buscado $\approx 3.25 \text{ g/cm}^3$. En los experimentos 17 y 18 con 0.02 moles y con calentamiento de 12 horas, su densidad fue la misma que la obtenida en la muestra 8 y la prueba 18 con 6 horas de calentamiento logra densidad de $\rho = 2.4085 \text{ g/cm}^3$. Según Anthony R. West [13], el área de contacto puede incrementarse presionando los polvos reaccionantes en forma de comprimidos sólidos, pero aún a altas presiones los comprimidos sólidos quedan porosos y el contacto entre los cristales no es maximizado; los comprimidos sólidos prensados en frío tienen entre un 20 y un 40 % de porosidad [13]. Las muestras de la Tabla 5.3.2 del capítulo 5, se prensaron a 7 toneladas hasta la muestra 14. Para la muestra 15 en adelante la presión fue de 10 ton. La comparación de los resultados de las muestras preparadas a diferentes presiones se puede ver en la Tabla 6.3.2.

Tabla 6.3.2 Densidades obtenidas usando presiones diferentes

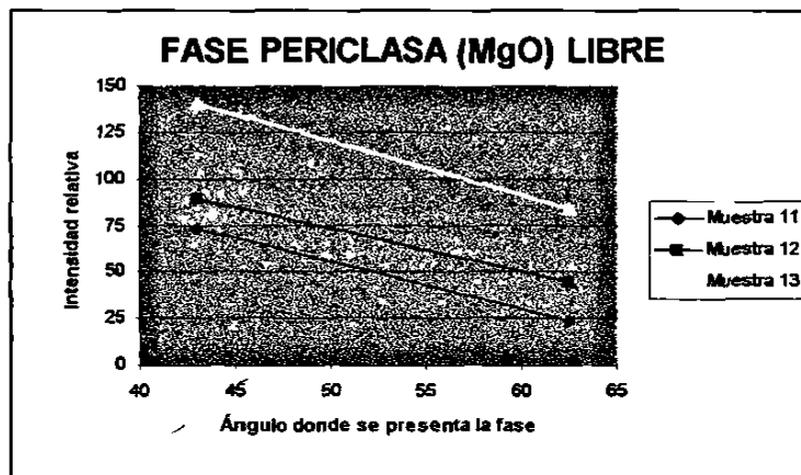
<i>Número de muestra</i>	<i>moles de CaCO₃</i>	<i>tiempo(horas)</i>	<i>densidad g/cm³</i>
<i>19</i>	<i>0.0225</i>	<i>12</i>	<i>$\rho=3.115$</i>
<i>12</i>	<i>0.0225</i>	<i>16</i>	<i>$\rho=2.703$</i>
<i>21</i>	<i>0.025</i>	<i>12</i>	<i>$\rho=3.011$</i>
<i>13</i>	<i>0.025</i>	<i>16</i>	<i>$\rho=2.452$</i>

La muestra 19 tiene una densidad 13% mayor que la muestra 12 esto sin considerar que las muestras 12 y también la muestra 13 permanecen 4 horas más en el horno a 1400° C.

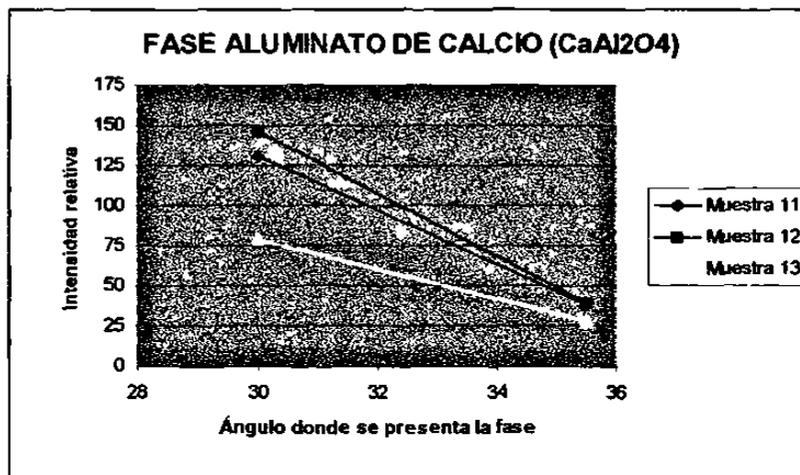
Para las muestras 21 y 13 el usar 10 ton para su compactación representa un incremento de densidad de 18.65%. Queda evidenciado que la ventaja que proporciona utilizar mayores presiones al compactar las muestras.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.3.2 Cantidad de fase presente en los difractogramas de las muestras 11,12 y 13 (a) Fase Mayenita (b) Periclase (c) Aluminato de calcio.

6.4 Experimentos con alúmina de 0.3 μm

Los resultados obtenidos en la Tabla 5.4.1 muestran valores de densidades superiores a los de la Tabla 5.3.2, esto se debe a que el área superficial se incrementa al disminuir el tamaño de las partículas.

El área superficial de los sólidos reaccionantes tiene una gran influencia sobre la rapidez de reacción, el área total de contacto entre los granos de los sólidos reaccionantes depende del área superficial total de los granos. Generalmente el área de contacto es considerablemente menor que el área superficial total.

West [13] menciona que la descomposición del MgCO_3 a temperaturas entre 600 °C y 900 °C, resulta en un MgO de grano fino con área superficial alta. Se debe tener cuidado con cuando mezclas preparadas con carbonatos pues si se calientan directamente a altas temperaturas, la descomposición puede ocurrir vigorosamente y causar que la pastilla se divida y sus partes salgan del crisol que la contiene.

La técnica de calcinación es conveniente para producir polvos cerámicos finamente divididos y sinterizables. El área superficial y el tamaño de la partícula están fuertemente ligados a la temperatura de calcinación, por lo tanto, ésta debe ser cuidadosamente controlada. Calentando ligeramente por arriba de su temperatura de descomposición se producen polvos muy finos y área superficial alta. Sin embargo, calentando a temperaturas muy por debajo de la temperatura de descomposición se reduce el área superficial, se forman aglomerados duros y aumenta el tamaño de la partícula.

Por lo anterior se calcinó el MgCO_3 durante una hora a 900 °C antes de realizar la mezcla, como se indica en el experimento 3 de la Tabla 5.4.1, en el que se obtuvo una densidad de $\rho = 2.985 \text{ g/cm}^3$

La prueba 4 de la Tabla 5.4.1 se preparó con los reactivos MgCO_3 y CaCO_3 calentados durante una hora antes de mezclarlos. Esta prueba presentó mayor unión entre los polvos después de ser prensados. El tiempo de permanencia en el horno fue de cinco horas, y se obtuvo una densidad de $\rho = 3.19 \text{ g/cm}^3$. La densidad que se obtuvo en esta muestra es la más cercana a la densidad buscada de $\rho = 3.25 \text{ g/cm}^3$.

6.5 Difractometría de rayos X de las muestras con alúmina de 0.3 μm

Comparando los difractogramas del capítulo de las Figuras 5.5.8 y 5.5.9 se observa que presentan las mismas fases espinela, mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) y periclasa (MgO) sin reaccionar. El difractograma de la Figura 5.5.9 que se preparó con MgCO_3 calentado a 900 °C muestra una cantidad ligeramente superior de espinela en los picos 19, 31.5, 36, 45, 59 y 65.5°. Se toma en cuenta que la escala de intensidad es de 1180 cps para esta prueba y 1050 cps para el difractograma de la Figura 5.5.8. Las escalas del eje x para ambos difractogramas son de 5 a 90°. La muestra 5.5.8 presenta mayor cantidad de mayenita y menor cantidad de periclasa. Se puede decir que la muestra 5.5.9 debido a que utiliza MgCO_3 calentado antes de la mezcla posee un tamaño de partícula más pequeño y por consiguiente su reactividad es superior. Y también como una consecuencia el área de contacto entre sus componentes es mayor.

El difractograma de la muestra 5.5.10 del capítulo de resultados tiene en el eje y un valor de intensidad de 1850 cps, el cual rebasa a los de los dos difractogramas mencionados anteriormente. Como la escala del eje x es igual la formación de espinela es en los mismos picos. La única diferencia es que se obtiene aluminato de calcio (CaAl_2O_4), en lugar de mayenita y esto es debido a que se utiliza menor cantidad de calcio. El aluminato de calcio, es una fase de ligadura - cemento muy usada en los refractarios de alta alúmina. Su expansión parece ser compatible con los de la alúmina y de espinelas como se observa en la Figura 6.5.1. Richarson [52] menciona que los cementos de CaAl_2O_4 son fijadores hidráulicos, pero tienen mucha más resistencia a las altas temperaturas que el cemento portland, por lo que se usa para aplicaciones refractarias tales como recubrimientos de hornos.

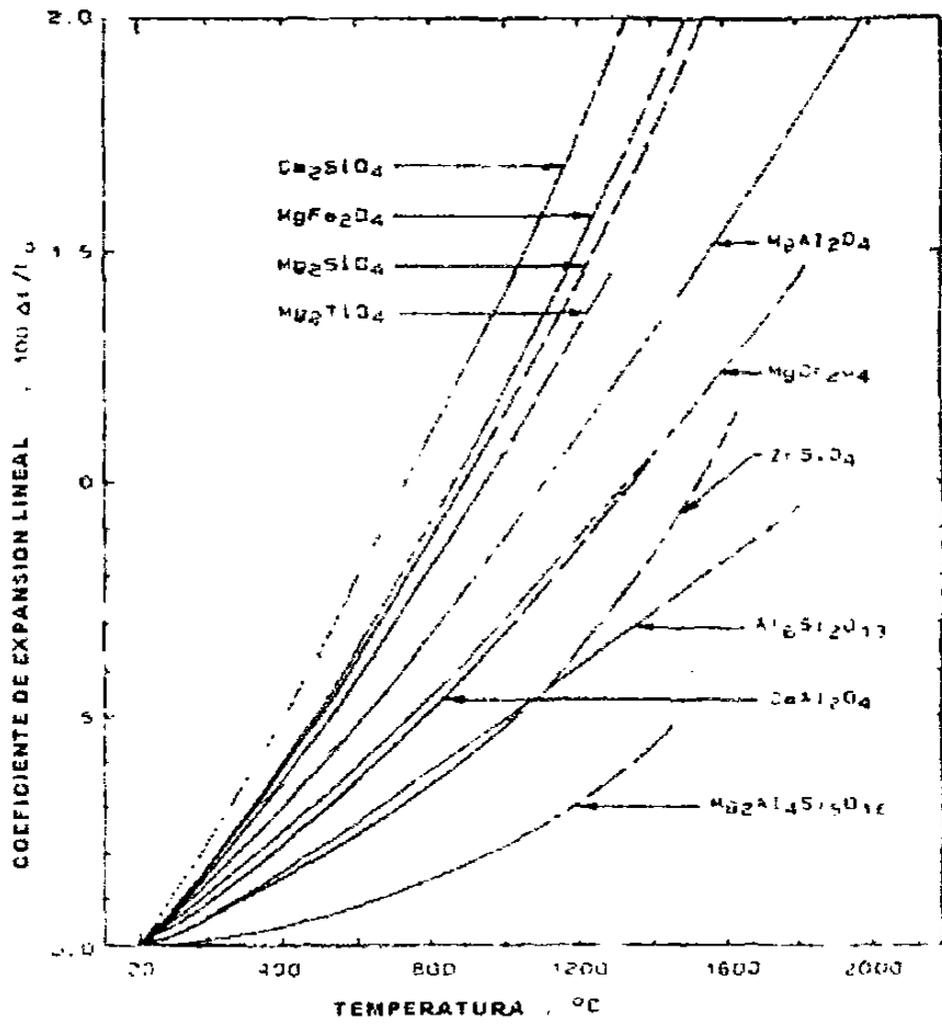


Figura 6.5.1 Expansión térmica de óxidos ternarios

6.6 Microscopía óptica

En las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica del capítulo 5, se puede observar que la matriz de la imagen 5.6.1 es muy semejante a la que se presenta en las Figuras 5.6.4 y 5.6.5. La matriz de las imágenes de las muestras de las Figuras 5.6.2 y 5.6.3 difieren de las de las tres muestras anteriores debido a que la muestra 12 y 13 contienen cantidad de CaCO_3 en mayor proporción. Esto da lugar a la formación de una mayor cantidad de la fase mayenita ocasionando por consiguiente una disminución de la fase espinela.

6.7 Microdureza

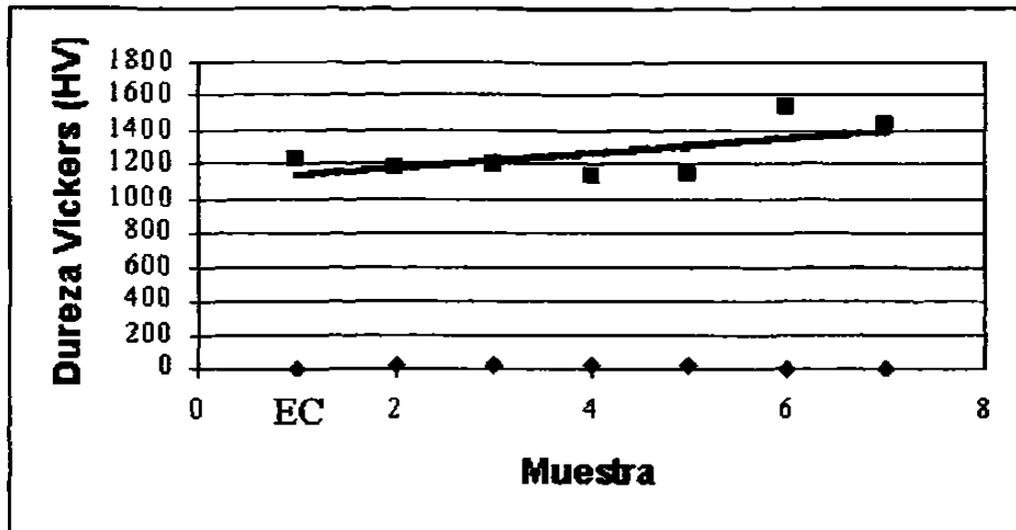


Figura 6.7.1 Dureza Vickers de las muestras producidas y de la espinela comercial (EC)

La comparación de las durezas mostrada en la Figura 6.7.1 se desvía en promedio del valor obtenido en la espinela comercial. Las muestras con alúmina de $0.3 \mu\text{m}$ tienen valores de dureza más cercanos a los reportados por la literatura [52]. La dureza de las muestras depende de la densidad, a mayor densidad mayor dureza y como menciona Kingery [19], la composición, la carga electrostática y la estructura del límite de grano se ven influenciadas en gran medida por la temperatura y por las impurezas. En general se observa que la presencia de impurezas o segundas fases mejora los coeficientes de difusión por límite de grano y de volumen, acelerando la densificación.

6.8 Microscopía electrónica de barrido

Por medio de esta técnica se obtuvieron las fases presentes en las muestras presentadas en el capítulo de resultados. En la Figura 5.8.1 que se mostró en el capítulo 5 se observa que la fase de color blanco de forma alargada es alúmina, su presencia se debe a tres diferentes causas: 1) porque la muestra tiene exceso de alúmina, 2) porque la temperatura de reacción no fue lo suficientemente alta, 3) porque se necesita prolongar el tiempo de reacción. En la estructura de cuerpos policristalinos, el tamaño de grano y su distribución son dos factores críticos. Cuando el crecimiento de grano se detiene durante la sinterización, pueden obtenerse cuerpos sinterizados con granos muy pequeños [12], Por otro lado, Vogel, Johnson y Yan [56], mencionan que es posible que crezcan los granos en forma anormal y aparezca un pequeño número de granos grandes. En la microestructura de la Figura 6.8.1 los granos de alúmina son muy similares a los obtenidos en la Figura 5.8.1 por lo que se puede concluir que son formados debido a un crecimiento anormal de grano.

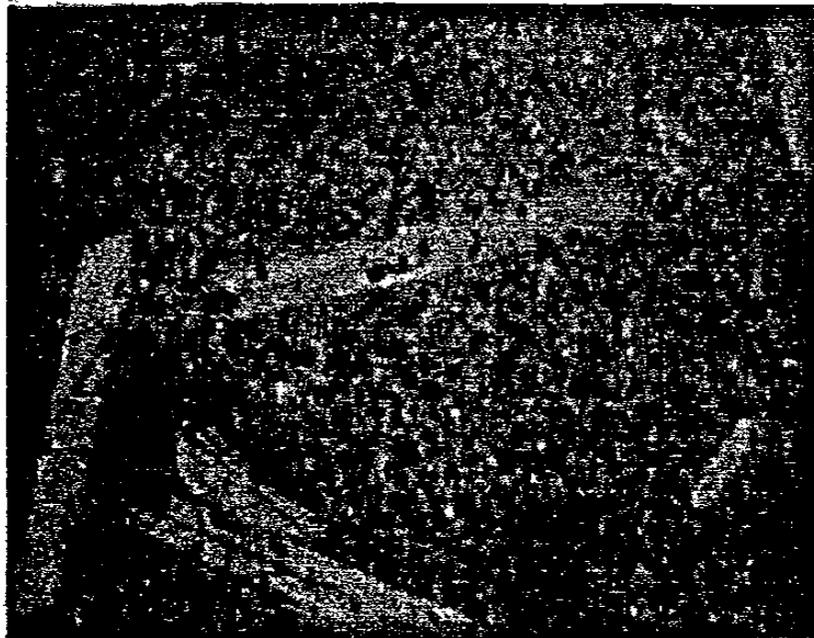
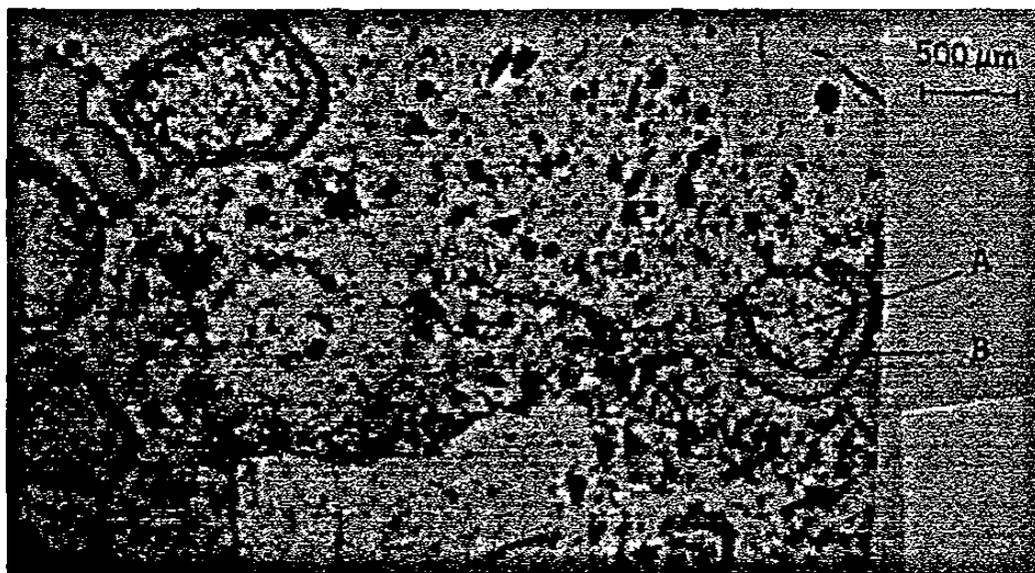


Figura 6.8 1 Microestructura de la fase β " - Alúmina

La Figura 5.8.2 presenta la fase MgO como consecuencia a un exceso de este compuesto. El exceso de MgO no afecta la reactividad de la espinela de aluminato de magnesio, sin embargo el Al_2O_3 en exceso si disminuye la difusión de los iones de oxígeno durante el sinterizado. Otro beneficio del MgO es que actúa como lubricante en la mezcla durante el prensado. En la reacción de MgO y Al_2O_3 para formar espinela se tiene un arreglo iónico de oxígenos como el de MgO. Los núcleos de espinela pueden por lo tanto formarse en o sobre la superficie de los cristales de MgO ya que los arreglos de los óxidos son esencialmente continuos a través de la interfase MgO - espinela [37]. Teruyuki, Takashi y Sabur [3] al estudiar el comportamiento de los refractarios de alta alúmina con la adición de óxido de magnesio y usarlos en los recubrimientos de las ollas de vaciado de acero, observaron que la espinela se forma rodeando el óxido de magnesio a las altas temperaturas de operación de dichos recipientes Figura 6.8.2.



A: MgO

B: Espinela formada ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)

Figura 6.8.2 Micrografía de la textura del forro de refractario de Al_2O_3 - MgO
Después de 80 calentamientos [3]

La Figura 5.8.3 presenta una composición homogénea de espinela de acuerdo a los difractogramas tomados en las zonas blancas y negras. La matriz de la Figura 5.8.4 indica que es espinela, el difractograma demuestra que posee una cantidad mínima de Ca, indicado en el lado derecho del difractograma.

6.9 Análisis Térmico diferencial

Las Figuras 5.9.1 y 5.9.2 corresponden a los gráficos obtenidos en el Analizador térmico diferencial, con muestras iguales en composición y peso. Las diferencias se deben a que la Figura 5.9.1 es la muestra sin prensar. Y al colocar esta muestra en el crisol de platino queda hueco entre partícula y partícula, por lo que el Analizador térmico diferencial requiere aumentar la potencia para igualar la temperatura de la sustancia de referencia que es la alúmina, el mecanismo realizado es un proceso de difusión. En cambio en la Figura 5.9.2, como las partículas están unidas entre sí por el prensado el calor se propaga más rápidamente por lo que el Analizador térmico diferencial no aumenta su potencia. A esto se debe que la gráfica de la muestra sin prensar quede más pronunciada, alcanzando valores de $120 \mu\text{v}$ como se observa en la gráfica mencionada. En la Figura 5.9.2, el eje de las Y apenas alcanzó $40 \mu\text{v}$, y el pico endotérmico aparece aproximadamente a 700°C debido al desprendimiento de CO_2 . También en la Figura 5.9.1 se aprecia esta reacción con un cambio de pendiente a 700°C .

Otros autores [57] señalan que al prensar una muestra se le agrega energía al sistema y por consiguiente, la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción será menor que para las muestras que no han sido prensadas.

Las gráficas obtenidas en el Analizador térmico diferencial para espinela comercial y para muestras obtenidas en este trabajo presentan la misma trayectoria, alcanzando en el eje Y aproximadamente el mismo valor. Estos resultados permiten aseverar que se obtuvo la espinela con composición semejante a la espinela comercial.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones

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

- Se logró obtener espinela sinterizada en un tiempo de 5 horas a la temperatura de 1400° C, disminuyendo de 300 a 400° C la temperatura que actualmente se reporta en la industria para el sinterizado.
- El utilizar alúmina de 0.3 μm mejora los resultados y acelera la reacción debido a que aumenta el área de contacto entre las partículas.
- Las muestras preparadas con los carbonatos calentados por una hora a 900° C logran mejor compactación y mayor reactividad, a consecuencia de que a 900° C se libera el CO_2 dejando un material pulvarento, sin embargo las partículas no alcanzan a formar aglomerados entre ellas y al cabo de una hora aún queda CO_2 en el reactivo. La salida de CO_2 minimiza el riesgo de explosiones al calentar las muestras.
- Las muestras con CaCO_3 superior a 0.03 moles producen fase líquida de mayenita en cantidades tales que la pastilla reacciona con el crisol.
- Se demostró que las muestras sin prensar consumen más energía para el sinterizado porque el mecanismo es por difusión y al estar separadas las partículas se requiere de un tiempo superior para difundir.

REFERENCIAS

- [1].- Teruyuki Nishitani, Takashi Genba, Saburu Matsuo.
"Application of alumina - spinel castable for BOF Ladle Lining"
Unitecr ' 89 págs. 529-540 (1989)
- [2].- K. Shimada, F. Isomura, H. Nakamura, S. Matsuo, T. Onzuka
"Development of alumina- spinel castable"
Unitecr ' 89. American Ceramics Society, Columbus, Ohio. Págs. 544-554
(1989)
- [3].- R. Ebizawa, I. Ohshi, M. Kuwayama, A. Matsuo, E. Maeda.
"Application of Basic Refractories to Teeming Ladle"
Proceeding of 2nd. International Conference of Refractories, 1, 322 (1987)
- [4].- kiyoshi Goto and William E. Lee.
"The Direct Bond in Magnesita Chromita and Magnesita Spinel Refractories"
J. Am. Ceram Soc. 78[7]págs. 1753 -60 (1995)
- [5].- R. Dal Machio, B. Fabri and C. Fiori.
"Industrial applications of Refractories containing aluminate Spinel".
Industrial ceramics. Vol. 8 No. 3 págs. 121-126 (1988)
- [6].- Geraldo E. Gonsalves, Almar K. Duarte and Paulo Osorio R.C. Brant.
"Magnesia - Spinel brick for cement rotary kilns"
American Ceramic Society Bulletin. Vol. 72 No. 2 págs.49 -54 February
(1993)
- [7].- F. Trojer
"Deterioration of Cement Rotary Kiln Linings by Alkali Sulfides and
Sulfates",
Am. Ceram. Soc. Bull., 47[7]págs. 63-76 (1968)
- [8].- J. Stradtman, R. C. Thomas, and Y. Yasuda
"An Update on the Use of Dolomitic Refractories in The Cement Kiln";
Proceeding of the 2nd International Conference on Refractories, Tokio, Vol. 2,
págs. 597-608 Nov., (1987)
- [9].- H. Barthel and E. Kaltner
"The Basic Refractory Lining of Cement Rotary Kilns to Conform to
Changed Requirements"
Proceedings of the 2nd International Conference on Refractories, Tokyo, Vol.
2. págs. 623-39 Nov., (1987)

- [10].- Carmen Baudín, Rafael Martínez y Pilar Peña
 "High-Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel"
 J. Am. Ceram. Soc., 78 [7] 1857-62 (1995)
- [11].- Gebhart, F., Klages, G., Ruther, H-P. And Sperl, H.
 "New development and trends of refractory lining for hot metal production and transport"
 Unitec ' 89 Am. Ceramic Society, Columbus, Ohio págs. 212-28 (1989)
- [12].- Hiroaki Yanagida, Kunihiro Koumoto, Masaru Miyayama.
 THE CHEMISTRY OF CERAMICS.
 Ed. John Wiley & Sons págs. 28-32 (1996)
- [13].- Anthony R. West
 SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS
 Ed. Wiley
- [14].- Hermann Schmalzried
 CHEMICAL KINETICS OF SOLIDS
 Ed. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. Págs. 146-150
- [15].- J:H: Chester
 REFRACTORIES PRODUCTION AND PROPERTIES.
 Published by The Iron Steel Institute págs. 213-232 (1973)
- [16].- M. William Vance, Gangolf W. Kriechbaum, Ray A. Henrichsen, George,
 "Influence of Spinel Additives on High- Alumina/Spinel Castables",
 Am. Ceramic Soc. Bull. Vol 73 No. 11 Págs 70-74 Nov. (1994)
- [17].- B. Hallstedt
 Calculated and assessed phase equilibrium diagram
 J. Am. Ceram. Soc., 75 [6] 1497-1507 (1992)
- [18].- George S. Brady & Henry R. Clauser
 MATERIALS HANDBOOK
 Mc Graw- Hill. International Edition Materials Engineering Series
 págs. 762- 763 (1995)
- [19].- W.D.Kingery, H:K: Bowen and D:R: Uhlman
 INTRODUCTION TO CERAMICS Second Edition
 John Wiley & Sons pág. 64 (1976)
- [20].- J.A. Aguilar, M. González y I. Gómez
 "Microwaves as an Energy Source for Producing Magnesia-Alumina Spinel"
 The Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy. Vol. 32, No. 2,
 (1997)

- [21].- Stephen C. Carniglia, Garden L. Berna
HANDBOOK OF INDUSTRIAL REFRACTORIES TECHNOLOGY,
PRINCIPLES, TYPE, PROPERTIES AND APPLICATIONS.
Noyes publications. Págs. 138-150
- [22].- James P. Schaffer, Ashok Saxena, Stephen D. Antolovich, Thomas H. Sanders, Jr, Steven B. Warner.
CIENCIA Y DISEÑO DE INGENIERÍA DE LOS MATERIALES.
Ed. CESA Págs. 83, 512-535 (2000)
- [23].- Glen E. Rodgers
QUÍMICA INORGÁNICA INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE
COORDINACIÓN, DEL ESTADO SÓLIDO Y DESCRIPTIVA.
Ed. Mc. Graw Hill págs. 218-219 (1995)
- [24].- W. T. Baker and J. G. Lindsay
"Reactive Magnesia Spinel, Preparation and Properties",
Ceramic Bulletin Vol. 46, No. 11 (1967)
- [25].- G. A. Rankin and H. E. Merwin
"Ternary System CaO-Al₂O₃ - MgO",
J. Am. Chem. Soc. 38 [3] págs. 568-88 (1916)
- [26].- Rinne, F.
"Morphological and Phisicochemical Studies of Synthetic Spinel as
Example of Nonstoichiometric Compounds".
Minerals Geol. 43-108 (1928)
- [27].- Alais, Froges et Camargue
"Production of Pure Electrocast Spinel"
Chimiques et Electrometallurgiques 898, 463 7/3/44
- [28].- Noguchi, C.
"Synthesis of Spinel : V, Effects of Mineralizer at 1535° "
J. Japan Ceram. Assoc. 56 (632) 77-82 (1948)
- [29].- Rybnikov, V. A.
"Properties of Magnesite & High-Alumina Refractories".
Ogneupory 21 (1) 37-9 (1956)
- [30].- Mc. Creight, D. O. & Birch, R. E.
"Synthetic Spinel Refractory Products"
U. S. 2, 805, 167, 9/3/57

- [31].- Saafeld, H. & Jagodzinski, H.
 "Unmixing in Al_2O_3 - Supersaturated Mg-Al Spinel"
 Z. Krist 109 (2) 87-109 (1957)
- [32].- Brun, E.
 "Electric Quadrupole Interactions of Al & Distribution of Cations in Spinel
 MgAl_2O_4 "
 Naturwissenschaften 47 (12) 277 (1960)
- [33].- Budnikov, P.P. & Zlochevskaya, K. M.
 "Synthesis of Magnesium Alumina Spinel"
 Ogneupory 23 (3) 111-8 (1958)
- [34].- Navias, L.
 "Preparation & Properties of Spinel Made by Vapor Transport &
 Diffusion in The System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ",
 J. Am. Ceram. Soc. 44 [9] págs. 434-46 (1961)
- [35].- Carter, R.E.
 "Mechanism of Solid - State Reaction Between Magnesium Oxide &
 Aluminium
 Oxide & Between Magnesium Oxide & Ferric Oxide",
 J. Am. Ceram. Soc. 44[3] págs. 116-20 (1961)
- [36].- Ryshkewitch, E.
 "Are Ceramics Really Brittle"
 Ceram. Ind. 69 (6) 116-7 (1957)
- [37].- Palmour, H. III
 "Raw Materials-A Key to Structural Behavior of Oxide Ceramics",
 Bull. Am. Ceram. Soc. 43 [4] 333 (1964)
- [38].- Rossi, R. C. & Fulrath, R. M.
 "Epitaxial Growth of Spinel by Reaction in The Solid State",
 J. Am. Ceram. Soc. 46 [3] págs. 145-9 (1963)
- [39].- Joseph T. Bailey and Ralston Russell, Jr.
 "Sintered Spinel Ceramics"
 Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 47, No. 11 (1967)
- [40].- R. J. Bratton
 "Coprecipitates Yielding MgAl_2O_4 Spinel Powders",
 Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 48 No. 8 págs. 759-62 (1969)
- [41].- Chuei Tang Wang, Lang Sheng Lin and Sheng Jenn Yang
 "Preparation of MgAl_2O_4 Spinel Powders via Freeze- Drying of Alkoxide
 Precursors",
 J. Am. Ceram. Soc., 75 [8] págs. 2240-43 (1992)

- [42].- J. Wang, L. Zhang, X. Ren, Y. Zhu, X. Gao and P.R. China
 "Composition of Alumina- Magnesia Spinel Synthesized from Natural
 Raw Materials",
 Interceram Vol. 41, No. 1 (1992)
- [43].- Toropov, N. A. & Sirazhiddinov
 "El System $MgAl_2O_4 \cdot LaAlO_3$ "
 Zh. Neorgan. Khim. 9 (5) 1300-8 (1964)
- [44].- Diesporova, M. I. & Bron, V. A.
 "Influence of Additions on the Sintering Processes & on the Spinel
 Formation in the Systems of $MgO-Al_2O_3$ & $MgO-Cr_2O_3$ "
 Tr. Vost. Inst. Ogneuporov No. 4, 163-83 (1963)
- [45].- Roger M. Evans
 "Magnesia-Alumina- Spinel Raw Materials Production and Preparation",
 Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 72, No. 4 April (1993)
- [46].- Kingery
 CERAMIC AND GLASSES ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK.
 ASM International Volume 4. Pág. 765
- [47].- W. E. Lee and W. M. Rainforth
 CERAMIC MICROSTRUCTURE: PROPERTY CONTROL BY
 PROCESING.
 Chapman and Hall, London, U. K. (1994) pág. 41
- [48].- Coble, R. L.
 "Sintering Crystalline Solids: I, Intermediate & Final State Diffusion
 Models"
 J. Appl. Phys., 32 (5) 787-92 (1961)
- [49].- American Society for Testing and Materials
 Standard Test Method for Bulk Density of Granular Refractory Materials
 C357-85 pp E12-E14 (1985).
- [50].- Kirk- Othmer
 ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CONCISE
 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY)
 Ed. Limusa, 1era edición. Págs. 886-887 (1998)
- [51].- R. J. Bratton
 "Characterization and Sintering of Reactive $MgAl_2O_4$ Spinel"
 American Ceram. Soc. Bull 48[11] 1069-1075 (1969)
- [52].- David W. Richarson
 MODERN CERAMIC ENGINEERING
 Ed. Marcel Dekker Pág. 85 (1982)

- [53].- Halloran, J. W.
Calcination, in Engineered. MATERIALS HANDBOOK
CERAMICS AND GLASSES, VOL. 4.
American Society for Materials, Cleveland, Ohio, pp 109-114 (1991)
- [54].- Lehmann & Voss
MAGNESIA
Herousgeber (1988)
- [55].- Joseph T. Bailey & Ralston Russell, Jr.
"Magnesia- Rich $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramics"
Am. Ceram. Soc. Bull. 50[5] 493-496 (1971)
- [56].- E. M. Vogel, D. W. Johnson Jr. And M. F. Yan
"Microstructure of β "-alumina"
J. Am. Ceram. Bull., 60 (4) 494 (1981)
- [57].- María Idalia Gómez de la Fuente
"Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un
campo de microondas". Tesis Doctoral, UANL; México (1998)
- [58].- R.J. Bratton
"Initial Sintering Kinetics of $MgAl_2O_4$ "
Journal of the American Soc. pp 417-419 (1969)
- [59].- R. J. Bratton
"Sintering and Grain- Growth Kinetics of $MgAl_2O_4$ "
Am. Ceram. Soc. Bull. 54[2] 141-143 (1971)
- [60].- R. C. Mackenzie
DIFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
Volume 2 Applications. Academic press. London & New York
- [61].- B. Davies and F. H. Walther
"Direct Bonding of Basic Brick",
J. Am. Ceram. Soc., 47, 116-22 (1964)
- [62].- J. C. Anderson, K. D. Leaver
CIENCIA DE LOS MATERIALES. 2da edición
Ed. Limusa, S.A. de C.V. págs. 359- 362 (1998)
- [63].- Van Vlack, Lawrence
ELEMENTS OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 6ª ed.
Reading, MA: Addison-Wesley (1989)

[64].- W. D. Callister
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING AN INTRODUCTION.
3^a Ed. John Wiley & Sons, Nueva York (1994)

[65].- Lawrence H. Van Vlack
PHYSICAL CERAMICS
Ed. Addison-Wesley publishing company págs. 42-45, 194-199 (1994)

Anexos

Valores obtenidos de microdureza Vickers.

Muestra de referencia (espinela comercial)

Promedio	Dureza Vickers (HV)
20.2	1321
23.6	998.6
20	1391
26.1	823
19.5	1463
20.2	1363

$$X^2 = 9\ 543\ 030.21$$

$$X = 7429.9$$

$$n = 6$$

$$\text{Dureza Promedio } X = 1238$$

$$\text{Desviación estándar } [X_{n-1}] = 261.7$$

Muestra 11

Promedio	Dureza Vickers (HV)
24.2	949.2
20	1391
20.8	1286
21.9	1160
23.2	1043
20.7	1298

$$X^2 = 8\ 590\ 547.1$$

$$X = 71\ 189$$

$$n = 6$$

$$\text{Dureza Promedio } X = 1186$$

$$\text{Desviación estándar } [X_{n-1}] = 154.98$$

Muestra 12

Promedio	Dureza Vickers (HV)
21.8	1171
20.4	1337
22.4	1109
21.7	1181
20	1391
22.4	1016
	<hr/>
	$X^2 = 8\ 750\ 589$
	$X = 7205$
	$n = 6$

Dureza Promedio $X = 1200$
Desviación estándar $[X_{n-1}] = 140.41$

Muestra 13

Promedio	Dureza Vickers (HV)
20.7	1298
22.5	1149
21.5	1204
21.5	1204
23.2	1034
23.6	998.6
22.8	1070
	<hr/>
	$X^2 = 9\ 116\ 094.21$
	$X = 7957.9$
	$n = 7$

Dureza Promedio $X = 1136$
Desviación estándar $[X_{n-1}] = 107.40$

