

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



SINTERIZACION DE MANGANITAS NI-FE  
EMPLEANDO MICROONDAS COMO FUENTE  
DE ENERGIA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

ZAREL VALDEZ NAVA

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

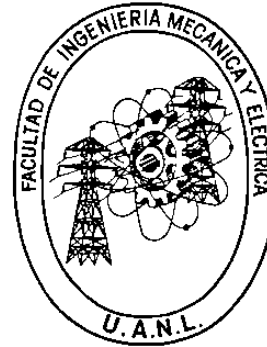
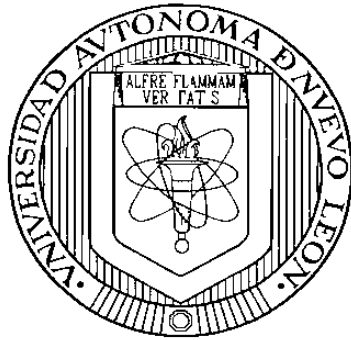
ENERO DE 2005





1020150363

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica



Sinterización de manganitas Ni-Fe empleando  
microondas como fuente de energía

**T E S I S**

Que para obtener el grado de  
Doctor en Ingeniería de Materiales

Presenta,

**Zarel Valdez Nava**

San Nicolás de los Garza, N.L., enero de 2005

996184

TD  
Z5853  
.M2  
FTME  
2005  
.V359



FONDO  
TESIS

25-I-06 J.N.

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
División de Estudios de Postgrado

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Sinterización de manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía" realizada por el M.C. Zarel Valdez Nava, sea aceptada como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis



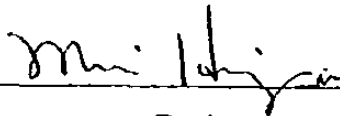
Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



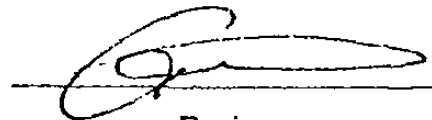
Asesor

Prof. Bernard DURAND



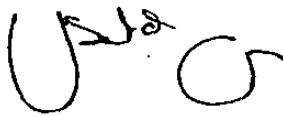
Revisor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera



Revisor

Dra. Sophie GUILLEMET



Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



Revisor

Prof. Alain N. GLEIZES



Vo.Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., enero de 2005

# Dedicatoria

## **A mi esposa Iliana**

Que ha sido mi compañera incondicional a través de esta interesante travesía.

## **A mis padres**

Pablo Valdez y Guadalupe Nava, quienes han sido y seguirán siendo un ejemplo a seguir.

## **A mi mamá grande**

Mi Abuelita Mercedes, la jefa, que siempre cuida a todos los miembros de la familia.

## **A mis hermanos**

Zahir y Yazel, que son además mis compañeros y amigos.

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al Doctorado de Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (DIMAT), así como al Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) en la Université Paul Sabatier de Toulouse, Francia, por su apoyo en la realización de este trabajo. Agradezco también el apoyo brindado por ECOS-ANUIES a través del proyecto M02-P01.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar, mi asesor, por aceptarme como estudiante siempre promoviendo mi desarrollo académico y personal, en quién he encontrado un amigo.

Al Dr. Moisés Hinojosa, quien ha sido un excelente guía académico a lo largo de mis estudios.

Al Prof. Bernard Durand, por sus excelentes comentarios, que han hecho crecer este trabajo y han permitido ampliar mi visión sobre la ciencia.

A la Dra. Sophie Guillemet, por apoyarme a lo largo del doctorado, cuya puerta siempre ha estado abierta para escucharme y guiarme.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, por inducirme a reflexionar siempre sobre los aspectos filosóficos de la ciencia.

A los profesores del DIMAT, cuya guía ha sido invaluable para mi desarrollo personal.

A todas las personas con las que tuve la oportunidad de interactuar durante mi estancia en el CIRIMAT, quienes me aceptaron como uno más del grupo.

A Edgar y Teresa, por brindarme su amistad.

A Juan y Raul, por su amistad sincera.



# Índice

<b>Índice</b> .....	1
<b>Resumen</b> .....	4
<b>Capítulo 1. Introducción general</b> .....	5
<b>Capítulo 2. Óxido de manganeso-níquel-hierro</b>	
2.1 Introducción .....	10
2.2 Estructura de las manganitas Ni-Fe .....	11
2.3 Propiedades eléctricas .....	13
2.4 Relación entre las propiedades eléctricas y la microestructura.....	17
2.5 Sistema de manganitas Ni-Fe .....	19
2.6 Aplicaciones .....	22
2.7 Obtención de manganitas Ni-Fe.....	22
2.8 Difusión como mecanismo de sinterización .....	24
<b>Capítulo 3. Utilización de las microondas como método de     procesamiento de materiales cerámicos</b>	
3.1 Introducción .....	27
3.2 Definición.....	28
3.3 Interacción microondas-materia .....	28
3.4 Teorías de interacción microondas-materia .....	29
3.5 Calentamiento de materiales cerámicos mediante microondas.....	32
3.6 Susceptores de calentamiento .....	33
3.7 Medición de parámetros físicos en un campo de microondas.....	35
3.8 Ciclos térmicos para el calentamiento con microondas .....	36
3.9 Resumen .....	40
<b>Capítulo 4. Experimentación</b>	
4.1 Introducción .....	42
4.2 Sinterización de manganitas Ni-Fe mediante microondas .....	42

4.3 Síntesis de cerámicos del sistema Mn-Ni-Fe-O .....	43
4.4 Síntesis de oxalatos mediante vía química .....	45
4.5 Producción de los oxalatos del sistema Mn-Ni-Fe .....	45
4.6 Sinterización .....	48
4.6.1 Sinterización convencional.....	49
4.6.2 Sinterización mediante microondas .....	49
4.7 Susceptores de calentamiento .....	50
4.8 Condiciones experimentales .....	51
4.9 Caracterización después de la sinterización .....	52
4.10 Mecanismos de interacción microondas-manganitas Ni-Fe.....	53
4.10.1 Metodología experimental propuesta.....	54
4.10.2 Medición de conductividad eléctrica y temperatura en guía de onda .....	55
4.10.3 Campo eléctrico en la guía de onda .....	56
4.10.4 Balance de calor en estado estacionario.....	57

## **Capítulo 5. Resultados y discusión**

5.1 Introducción .....	59
5.2 Síntesis de oxalatos .....	59
5.3 Análisis químico mediante inducción de plasma .....	60
5.4 Análisis termogravimétrico .....	60
5.5 Análisis morfológico de los oxalatos.....	63
5.6 Calcinación de los oxalatos .....	64
5.7 Difracción de rayos X de los óxidos .....	65
5.8 Análisis de área superficial para los óxidos.....	67
5.9 Análisis dilatométrico .....	69
5.10 Condiciones de sinterización .....	71
5.11 Resultados de la sinterización convencional y mediante microondas .....	73
5.12 Re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas .....	82
5.13 Resultados de la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas .....	82

5.14 Resultados de densidad aparente después de la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas .....	84
5.15 Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas convencionalmente y por microondas (después de la re- oxidación).....	86
5.16 ¿Existe el denominado “efecto microondas”? .....	88
<b>Capítulo 6. Conclusiones .....</b>	<b>93</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>96</b>
<b>Índice de Tablas y Figuras .....</b>	<b>103</b>

# Resumen

Recientemente se ha incrementado la demanda de nuevos métodos de procesamiento para los materiales cerámicos semiconductores, como las manganitas Ni-Fe. Uno de estos métodos es el procesamiento mediante microondas. Las microondas como método de calentamiento han sido ampliamente utilizadas en la síntesis y procesamiento de los materiales. Uno de los aspectos que no se han comprendido completamente son los "efectos microondas". Éstos atribuyen a las microondas un poder catalítico y acelerador sobre las reacciones fisicoquímicas, aún y cuando no existen bases físicas sólidas para justificar dichos efectos.

El presente trabajo pretende contribuir a la comprensión y al dominio del procesamiento de los materiales mediante microondas, a través del análisis sistemático de la interacción microondas-materia, en condiciones experimentales con un diseño riguroso. El objetivo consiste en determinar la interacción de los materiales cerámicos semiconductores y las microondas como método de procesamiento.

Para dar luz sobre los posibles "efectos microondas", como los efectos anisotérmicos, se sinterizaron las manganitas Ni-Fe convencionalmente y mediante microondas. Se siguió un calentamiento cuasi-libre por microondas, para identificar posibles efectos anisotérmicos, que se puedan derivar de la presencia de Fe en las manganitas Ni-Fe. Además, se comparó la reproducibilidad tanto de los resultados del procesamiento con microondas y como en el procesamiento convencional. Se propone un posible mecanismo de absorción de microondas para los materiales cerámicos semiconductores y se sientan las bases teórico-experimentales para probar dicho mecanismo.

Las densidad y las propiedades eléctricas finales después de una sinterización convencional y empleando microondas no son idénticos. Sin embargo, la variación de los resultados al emplear microondas como fuente de energía es similar a la que se obtiene en el método de procesamiento convencional.

Se encontró que las microondas no aportan un "efecto microondas" a la reacción de sinterización, para el caso de la sinterización de las manganitas Ni-Fe. Al contrario, se identificó un estado termodinámico de transición que permite descartar una contribución anisotérmica del Fe durante la sinterización. Lo que quiere decir que la cinética y la termodinámica clásicas rigen todas las reacciones, inclusive durante la exposición a las microondas, solamente hay que identificar todos los estados termodinámicos y los mecanismos de reacción.

En conclusión, el presente trabajo constituye una contribución que permite entender los mecanismos fisicoquímicos que ocurren durante la sinterización de las manganitas Ni-Fe al emplear microondas como fuente de energía.

# Capítulo 1. Introducción general

La ciencia de materiales se dedica a encontrar las relaciones que existen entre las propiedades, estructura y procesamiento de los materiales. Por otra parte, las microondas han sido empleadas desde hace más de 50 años para procesar distintos tipos de materiales. Sin embargo, las relaciones entre la estructura del material, el procesamiento con microondas y las propiedades finales de los materiales no se encuentran completamente definidas. Un problema fundamental dentro de la ciencia de materiales es definir las relaciones que existen entre los materiales y su estructura cuando se procesan empleando microondas como fuente de energía.

Como se discute en el capítulo 3, en trabajos anteriores se ha obtenido información básica sobre la relación propiedades-estructura-procesamiento con microondas de algunos materiales cerámicos, pero muy poca sobre los materiales cerámicos semiconductores.

La variedad de materiales cerámicos semiconductores conocidos es enorme, por lo que definir los mecanismos de interacción para cada uno de ellos es una tarea formidable. Sin embargo a través del estudio de casos específicos es posible construir teorías y modelos que permitan explicar las relaciones que existen en la naturaleza. Como ejemplo se puede citar el caso del mecanismo de difusión propuesto por Adolf Fick, cuyos estudios de transferencia iónica en membranas [1] permitieron explicar y entender muchos fenómenos de transporte de materia en los materiales en general. De tal manera que, para conocer sobre las relaciones generales entre la estructura y las propiedades de los materiales cerámicos semiconductores procesados mediante microondas, una aproximación metodológica consiste en seleccionar un caso de estudio específico. Al desarrollar esta metodología es fundamental no perder de vista los siguientes aspectos:

- 1) Definir las relaciones estructura-propiedades-procesamiento que se consideran establecidas, con el propósito de hacer uso de estas relaciones para proponer las hipótesis a verificar.
- 2) Verificar o descartar hipótesis que se hayan propuesto sobre los casos generales u otros casos específicos similares.

- 3) Discriminar la información que es relevante para describir las relaciones entre estructura-propiedades-procesamiento para otros casos específicos y para los casos generales.

Las teorías que se encuentran bien establecidas respecto a la interacción microondas-materia, se resumen en las ecuaciones de Maxwell y las teorías sobre el calentamiento dieléctrico, que describen respectivamente la distribución de campo electromagnético y los fenómenos de polarización-relajación dieléctrica [2].

Desde los primeros trabajos en que se comenzó a aplicar microondas a los materiales se observaron una serie de fenómenos que se repetían en prácticamente todos los sistemas estudiados. Las microondas aceleraban las reacciones, mejoraban la calidad del material y las temperaturas necesarias para llevar a cabo las reacciones eran mucho menores a las necesarias por métodos convencionales de procesamiento.

Estos trabajos han abierto la posibilidad de que las microondas produzcan efectos cinético-termodinámicos diferentes a los que se sabe se producen cuando se calienta un material en ausencia de microondas.

Una serie de trabajos han tratado de explicar los posibles efectos que pueden tener las microondas sobre los procesos termodinámicos y cinéticos que explican los resultados del procesamiento mediante microondas de los materiales [3-8].

Las hipótesis más recientes para explicar las diferencias en los resultados en el calentamiento convencional y empleando microondas hacen alusión a posibles modificaciones en el factor de frecuencia de salto en la difusión, propuesta por Binner [6] y Clark [9, 10] y un efecto anisotérmico derivado de la presencia de dos especies atómicas distintas, tales como itrio o hierro, a partir de observaciones hechas por Roy et al [7, 8]. Sin embargo la información necesaria para confirmar o descartar estas hipótesis se encuentra dispersa y poco integrada entre ella. Por ejemplo, los trabajos generalmente estudian la síntesis-sinterización de materiales [9, 11-15], pero el hecho de que el calentamiento mediante microondas se efectúe en sistemas heterogéneos no permite saber si son las diferentes especies atómicas las que favorecen efectos anisotérmicos o en realidad son otros los factores que se encuentran involucrados [8].

Además, las reacciones de sinterización se llevan a cabo a temperatura elevada, y frecuentemente soslayan aspectos tan elementales como mantener condiciones experimentales de calentamiento idénticas para comparar dos procesos distintos (procesamiento convencional y por microondas) [16]. Esto se repite una y otra vez en la literatura, lo que hace muy complicado verificar las hipótesis propuestas acerca de las diferencias entre el calentamiento con microondas y el calentamiento convencional, además esto reduce la posibilidad de encontrar los mecanismos de interacción microondas-materiales, que permitirían a la postre encontrar las relaciones entre la estructura, propiedades y procesamiento mediante microondas para todos los materiales.

En vista de esta situación, se requiere definir un caso de estudio que proporcione información relevante sobre la interacción de los materiales cerámicos semiconductores y las microondas como método de procesamiento. Para esto hay que plantear ciertas hipótesis y sus limitaciones sobre la interacción microondas-materia y los fenómenos relacionados con el procesamiento de los materiales mediante microondas. Estas hipótesis son:

- a) El calentamiento anisotérmico y la difusión mejorada inducidas por microondas son las responsables de las grandes diferencias entre los resultados obtenidos al comparar el procesamiento convencional con el procesamiento mediante microondas. Sin embargo, en los estudios sobre la sinterización de materiales que mencionan estas hipótesis, existen muchos fenómenos que se encuentran intermezclados, por lo que es muy difícil separar la contribución de las microondas de otros fenómenos.
- b) La variabilidad de los resultados obtenidos al procesar los materiales con microondas no está cuantificada. La mayoría de los trabajos reportados formulan conclusiones a partir de experimentos únicos, sin evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en las condiciones en las que se aplican microondas como fuente de energía.
- c) Los mecanismos de interacción por los cuales las microondas calientan los materiales cerámicos aislantes se explican mediante fenómenos dieléctricos. No existen datos que permitan verificar esta hipótesis o predecir si es posible el calentamiento para todos los materiales cerámicos semiconductores al aplicar microondas.

En este trabajo, se pretende obtener información sobre las hipótesis antes mencionadas, con un sólo objetivo: determinar la interacción de los materiales cerámicos semiconductores y las microondas como método de procesamiento.

Para cumplir con el objetivo es necesario entonces abordar cada una de las hipótesis anteriores de la siguiente manera:

- a) Para obtener información sobre los denominados "efectos microondas", la metodología propuesta consiste en partir de un material semiconductor homogéneo, con la menor dispersión en el tamaño de partícula para evaluar la sinterización de los polvos. Además, para evaluar la posibilidad de efectos anisotérmicos se pondrá en solución un elemento que se haya reportado que produce este efecto.
- b) Se cuantificará la variabilidad de los resultados obtenidos al procesar los materiales semiconductores con microondas.
- c) Por último, como una alternativa diferente a los mecanismos de interacción propuestos para los materiales cerámicos aislantes, que se explican mediante fenómenos dieléctricos, se planteará un posible mecanismo de absorción de microondas para los materiales cerámicos semiconductores, junto con un modelo metodológico-experimental para probar la existencia de este mecanismo.

Otro aspecto metodológico fundamental es la selección del material cerámico semiconductor que se empleará en este estudio. De acuerdo con lo planteado anteriormente, las características que debe cumplir el material para que satisfaga las condiciones que este estudio requiere son: Ser un material cerámico cristalino, semiconductor, con facilidad para producirse con composiciones homogéneas, que se le puedan agregar elementos de sustitución, que absorba microondas y cuya temperatura de sinterización sea alcanzable mediante microondas y convencionalmente.

En estudios preliminares [17] se encontró un material que reúne estas características, el cual es un óxido de manganeso sustituido con níquel, que cumple con los requerimientos antes mencionados. Este material puede obtenerse por



métodos químicos, lo que le confiere homogeneidad estructural y química, además el método químico permite la inserción de especies atómicas como el hierro, manteniendo sus propiedades semiconductoras. Por lo tanto, éste será el material empleado en el presente trabajo.

En resumen, es necesario estudiar un caso específico para definir la relaciones que existen entre las propiedades y estructura de los materiales cuando se procesan empleando microondas como fuente de energía. En el presente trabajo se abordarán aspectos cruciales del procesamiento mediante microondas de materiales cerámicos de óxidos base manganeso-níquel-hierro. Los aspectos que se analizarán son: Los fenómenos que ocurren durante la sinterización, los posibles efectos anisotérmicos del hierro, la reproducibilidad de los resultados y el planteamiento de un posible mecanismo de absorción de microondas para los materiales semiconductores.

En los siguientes dos capítulos se abordarán algunos aspectos teóricos fundamentales sobre los óxidos base manganeso-níquel-hierro y las microondas como fuente de energía, lo cual proporcionará un panorama general sobre la interacción de las microondas y los materiales cerámicos semiconductores. En el capítulo 4 se describen la metodología y el desarrollo experimental empleados en el presente estudio. Los resultados y las conclusiones se presentan en los capítulos 5 y 6 respectivamente.

# Capítulo 2. Óxido de manganeso-níquel-hierro

## 2.1 Introducción

Los materiales cerámicos se han vuelto esenciales para el desarrollo de la vida moderna. La era espacial y otros grandes adelantos que se han realizado en el presente siglo se han derivado, en parte, del conocimiento obtenido de los materiales cerámicos, cuyas propiedades a veces parecen desafiar el sentido común. Cuando se descubrió la electricidad se creyó que las propiedades de conducción eléctrica se encontrarían solamente en los materiales metálicos, rápidamente se encontró que no era así. Empezaron a aparecer otras propiedades que no seguían precisamente el comportamiento metálico, como lo es la semiconducción. A partir de ese momento, tuvieron que desarrollarse nuevas teorías para explicar los mecanismos de conducción de los materiales cerámicos.

Entre los materiales cerámicos que presentan propiedades de semiconducción eléctrica se encuentran los óxidos base manganeso, también conocidos como manganitas. El óxido de manganeso  $Mn_3O_4$  (hausmanita) es aislante, sin embargo, se sabe que al agregar otros elementos a la solución sólida, ésta se transforma en semiconductora. Así surge una familia de manganitas (espinel x-manganeso), cuyas propiedades han llamado la atención a la industria. La carrera entre la demanda de aplicaciones contra desarrollos en materiales, resultó en su aplicación como transductores termo-resistivos, es decir, termistores.

Las manganitas base níquel, son consideradas como termistores de coeficiente negativo de temperatura, debido a que su resistencia eléctrica disminuye cuando la temperatura aumenta. Esta propiedad está relacionada estrechamente con la estructura cristalina y la configuración electrónica de las especies presentes en la celda. En los siguientes apartados se resumen las teorías actuales que se emplean para explicar las propiedades semiconductoras de las manganitas base níquel.

## 2.2 Estructura de las manganitas Ni-Fe

Las manganitas base níquel tienen una estructura de tipo espinel con una estequiometría  $AB_2O_4$ . La estructura espinel se muestra en la Figura 1, esta estructura presenta los cationes en sitios octaédricos y tetraédricos dentro de una red compacta de oxígenos (ABAB) en una ocupación de  $1/8$  de sitios tetraédricos y  $1/4$  de sitios octaédricos. Debido a que puede haber intercambio de las especies catiónicas entre los sitios octaédricos y tetraédricos, la estructura puede presentar distintas configuraciones, de tal manera que el espinel puede ser un espinel normal o invertido (Tabla 1).

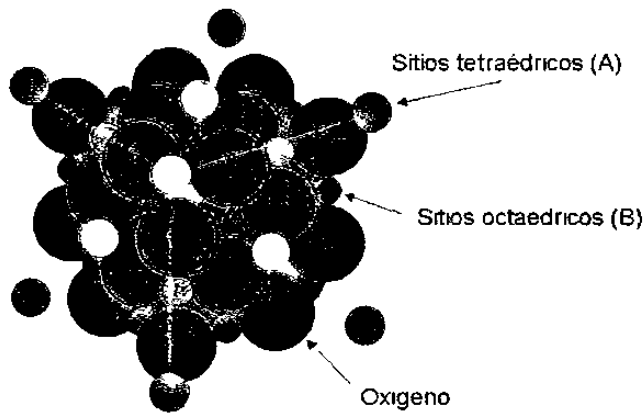


Figura 1. Estructura típica del espinel.

Los sitios octaédricos y tetraédricos se encuentran representados por las letras A y B respectivamente. Existe una convención que emplea corchetes para especificar los sitios en los que se encuentran los cationes en la estructura, cuya expresión está dada por:

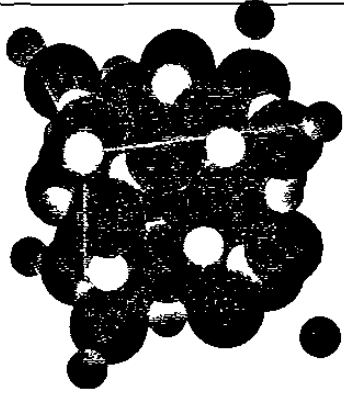
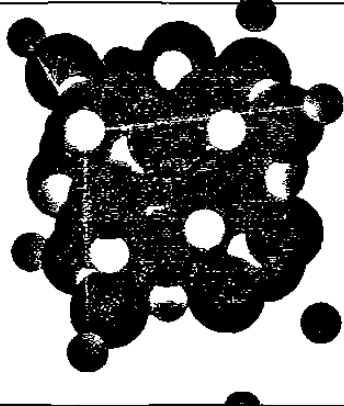
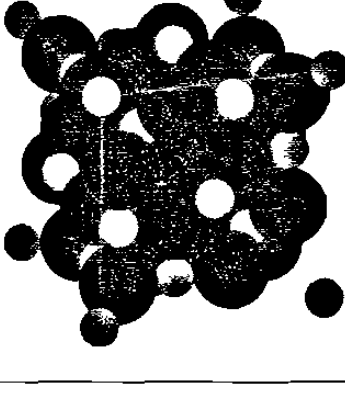


y aplicado a la hausmanita,



La distribución catiónica del espinel puede variar dando lugar a estructuras con distintos grados de inversión como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Distribución catiónica para varios grados de inversión de la estructura espinel.

Tipo de espinel	$\delta$	Distribución catiónica	Estructura
Normal	1	$Mn_1^{2+} [Mn_2^{3+}]_4$	Ver Figura 1
Inversión 1/3	0.67	$Mn_{0.67}^{2+} Mn_{0.33}^{3+} [Mn_{0.33}^{2+} Mn_{1.67}^{3+}]_4$	
Inversión 2/3	0.33	$Mn_{0.33}^{2+} Mn_{0.67}^{3+} [Mn_{0.67}^{2+} Mn_{1.33}^{3+}]_4$	
Invertido	0	$Mn_1^{3+} [Mn_1^{2+} Mn_1^{3+}]_4$	

Al introducir el  $Ni^{2+}$  en la estructura, un  $Mn^{3+}$  cambia a  $Mn^{4+}$ , lo que genera una variación en la distribución catiónica. Se han propuesto distintas distribuciones posibles para los cationes en la estructura de las manganitas de Ni-Fe, las más actuales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribuciones catiónicas propuestas para las manganitas Ni-Fe.

Distribución catiónica propuesta	Referencia
$Fe_{0.66}^{3+}Mn_{0.34}^{2+} [Ni_1^{2+}Fe_{0.34}^{3+}Mn_{0.32}^{3+}Mn_{0.34}^{4+}] O_4^{2-}$	[18]
$Fe_{0.75}^{3+}Mn_{0.25}^{2+} [Ni_1^{2+}Fe_{0.25}^{3+}Mn_{0.5}^{3+}Mn_{0.25}^{4+}] O_4^{2-}$	[19]
$Mn_1^{2+} [Ni_{0.60}^{2+}Mn_{0.80}^{3+}Mn_{0.60}^{4+}] O_4^{2-}$	[20]
$Mn_{0.92}^{2+}Fe_{0.08}^{3+} [Ni_{0.60}^{2+}Mn_{0.87}^{3+}Mn_{0.52}^{4+}Fe_{0.01}^{3+}] O_4^{2-}$	[20]
$Mn_{0.77}^{2+}Fe_{0.23}^{3+} [Ni_{0.60}^{2+}Mn_{0.96}^{3+}Mn_{0.37}^{4+}Fe_{0.07}^{3+}] O_4^{2-}$	[20]
$Mn_{0.92}^{2+}Fe_{0.31}^{3+} [Ni_{0.60}^{2+}Mn_{0.90}^{3+}Mn_{0.29}^{4+}Fe_{0.21}^{3+}] O_4^{2-}$	[20]
$Mn_{0.67}^{2+}Fe_{0.33}^{3+} [Ni_{0.60}^{2+}Mn_{0.72}^{3+}Mn_{0.27}^{4+}Fe_{0.41}^{3+}] O_4^{2-}$	[20]

Las propiedades semiconductoras de las manganitas base níquel tienen su origen en la estructura cristalina y en su distribución catiónica, específicamente la presencia de los cationes  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en sitios octaédricos vecinos.

### 2.3 Propiedades eléctricas

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, las propiedades físicas tienen que encontrarse relacionadas a fenómenos físicos cuya identificación, análisis y modelación, es base fundamental del trabajo que se realiza en dicha disciplina. Para las manganitas base níquel uno de los fenómenos físicos de mayor interés es la conducción eléctrica. A continuación se presentan los mecanismos que existen para describir la semiconducción en estos materiales.

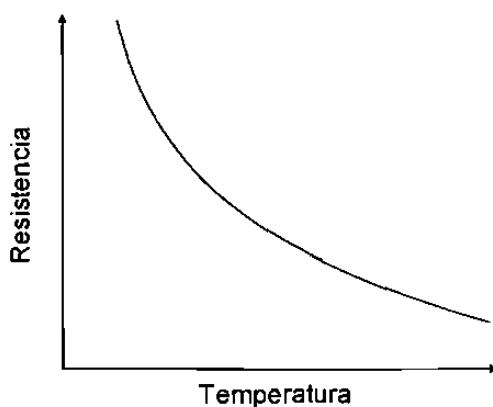


Figura 2. Curva típica de Resistencia vs. Temperatura para un material con coeficiente negativo de temperatura (CNT).

Al trazar la resistencia eléctrica de las manganitas base níquel contra la temperatura, se obtiene una curva característica, en donde la resistencia disminuye conforme la temperatura aumenta (Figura 2). Esta propiedad de las manganitas es la que las hace útiles en aplicaciones como termistores. El mecanismo de conducción propuesto se basa en la proximidad que existe entre los cationes de manganeso en la estructura cristalina. Debido a que la estructura de la hausmanita se encuentra modificada en su distribución electrónica por la presencia del  $\text{Ni}^{2+}$ , algunos de los cationes de  $\text{Mn}^{3+}$  se oxidan a  $\text{Mn}^{4+}$ . Al encontrarse estos dos cationes en posiciones vecinas en la red, generan una deslocalización de los electrones, lo cual reduce la energía de activación para el salto de los electrones entre ambos sitios. Este mecanismo de conducción lo propuso Jonker en 1959 específicamente para las manganitas de cobalto, el mecanismo se le conoce como *hopping* [21]. El modelo plantea que la conductividad ( $\sigma$ ), se encuentra ligada al número de portadores de carga en la celda y su movilidad.

$$\sigma = Ne\mu \quad (2-3)$$

donde  $N$  es la densidad de los sitios donadores de carga,  $e$  es la carga y  $\mu$  es la movilidad a través del material.

La densidad de los sitios donadores de carga en una estructura es:

$$N = \frac{16P_d}{a^2c} \quad (2-4)$$

donde  $P_d$  es la probabilidad de que el catión pueda donar electrones,  $a$  y  $c$  son los parámetros de red, mientras que la movilidad térmica ( $\mu$ ) se encuentra dada por:

$$\mu = \frac{ed^2v \exp(-q/kT)}{kT} \quad (2-5)$$

donde  $d$  es la distancia entre sitios vecinos,  $v$  es la frecuencia de salto,  $q$  es la energía de activación para el régimen descrito (*hopping*),  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. Sin embargo si se considera que además de poder donar electrones, éstos tienen que ser aceptados, la probabilidad de aceptación ( $P_a$ ) se reduce, entonces la conductividad es:

$$\sigma = P_a P_d \frac{16e^2 d^2 v \exp(-q/kT)}{a^2 c k T} \quad (2-6)$$

tomando en cuenta una estructura tipo espinel donde  $d=2a^2/16$  entonces,

$$\sigma = P_a P_d \frac{2e^2 v \exp(-q/kT)}{c k T} \quad (2-7)$$

considerando un factor ( $\sigma_\infty$ ),

$$\sigma_\infty = P_a P_d \left( \frac{e^2 v}{c k T} \right) \quad (2-8)$$

entonces, la conductividad presenta la forma de un fenómeno térmicamente activado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_\infty \exp(-q/kT) \quad (2-9)$$

o considerando que la resistividad ( $\rho$ ) es el inverso de la conductividad ( $\sigma$ ),

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (2-10)$$

$$\rho = \rho_\infty \exp(q/kT) \quad (2-11)$$

que constituye la resistividad.

Básicamente el modelo describe que una vez venciendo una barrera de energía definida por  $q$ , la movilidad de los portadores de carga aumentará conforme la temperatura se incremente, por consiguiente la resistencia eléctrica disminuye. Este mecanismo implica que si se consideran el número de pares  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$  en la estructura cristalina como los donadores de portadores de carga (electrones deslocalizados), la

magnitud de la resistencia eléctrica se encontrará regulada por el número de pares  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  en la red. La energía de activación para la conducción eléctrica es independiente del número de portadores de carga, ya que los saltos entre sitios vecinos (*hopping*) son los responsables de la conducción electrónica.

La conductividad eléctrica de las manganitas base níquel se cuantifica al aplicar un voltaje en la sección transversal y midiendo la corriente a diferentes temperaturas. Para propósitos industriales se creó un estándar [22], que consiste en medir la resistencia a 25°C y 85°C. Los parámetros de interés son el valor específico de resistencia eléctrica (resistividad) y un parámetro conocido como la susceptibilidad térmica (B) (Ecuación 2-17), que se encuentra asociado a la energía de activación del proceso de conducción como se describe a continuación.

Si se toma en cuenta que la conducción presenta un fenómeno del tipo:

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{q}{kT}\right) \quad (2-12)$$

y si se considera que la resistencia R está dada por,

$$R = \frac{L\rho}{A} \quad (2-13)$$

la resistencia para dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  es,

$$R_1 = \frac{L_1}{A_1} \rho_{\infty} \exp\left(\frac{q}{kT_1}\right) \quad (2-14)$$

$$\text{y } R_2 = \frac{L_2}{A_2} \rho_{\infty} \exp\left(\frac{q}{kT_2}\right) \quad (2-15)$$

y si se sustituye,  $B = \frac{q}{k}$ , que es la susceptibilidad térmica, se tiene que,

$$\frac{R_1}{R_2} = \exp^{B\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (2-16)$$

$$\text{o } B = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (2-17)$$



El parámetro de susceptibilidad térmica se encuentra relacionado directamente con el fenómeno de conducción de las manganitas Ni-Fe y se evalúa entre las temperaturas de 25°C y 85°C.

## 2.4 Relación entre las propiedades eléctricas y la microestructura

Los dos parámetros eléctricos de interés son la resistividad ( $\rho$ ) y el coeficiente de sensibilidad térmica ( $B$ ). El valor de resistividad, como se mencionó anteriormente, se relaciona con la cantidad de donadores de carga y su movilidad, mientras que el parámetro de sensibilidad térmica se relaciona con la energía de activación del salto entre sitios para que se establezca la conducción electrónica.

La microestructura juega un papel importante en la resistencia eléctrica total de las manganitas. La microestructura consiste en las fases cristalinas presentes y la porosidad en el cerámico, por lo que la movilidad de las cargas a través del cerámico se altera cuando cambia la morfología o la proporción de fases en el material. En cambio la microestructura no modifica el parámetro de sensibilidad térmica, puesto que éste sólo tiene que ver con la energía de activación del proceso de conducción, es decir, cómo se inicia el movimiento de las cargas. El parámetro de sensibilidad térmica es un valor intrínseco a la estructura cristalina, por lo que no se esperan grandes cambios en su valor relacionados con la microestructura.

Aún y cuando no está definida la relación entre la microestructura y la resistividad para las manganitas, hay datos claros de que esta relación existe. Chanel [23] encontró que, para las manganitas Ni-Zn los cambios en la densidad relativa y en las proporciones de fases pueden modificar el valor absoluto de la resistividad. Además Feltz [24], encontró variaciones importantes en la resistividad de las manganitas  $NiMn_2O_4$ , relacionadas con la historia térmica de la sinterización y los tratamientos térmicos (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de resistividad y B reportados por Feltz [24]. Cada valor corresponde a un tratamiento térmico diferente.

Composición	Resistividad ( $\Omega$ -cm)	Parámetro de sensibilidad térmica B (K)
$NiMn_2O_4$	1818	3755
	1961	3759
	2000	3774
	2000	3775
	2083	3778
	2128	3800
	2128	3802
	2222	3776
	2273	3778
	2381	3826
	2778	3804
	3125	3803
	3125	3800
	3226	3817
	5000	3842
	5000	3806
	5556	3818

Otro fenómeno de interés industrial es el envejecimiento de las manganitas, que también se encuentra relacionado con la microestructura. El envejecimiento consiste en la variación de la resistencia normalizada en el tiempo y se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta R = \frac{R_{final} - R_{inicial}}{R_{inicial}} \times 100 \quad (2-18)$$

La razón física del envejecimiento no se encuentra completamente entendida, algunas de las razones propuestas han sido: la migración de las especies atómicas en la frontera de grano [22], variaciones en los estados de oxidación de los cationes [25] o una recombinación de fases secundarias como el NiO en la estructura cristalina [26].

## 2.5 Sistema de manganitas Ni-Fe

El óxido de manganeso puede tener diferentes estructuras cristalinas (Tabla 4), la de mayor interés es la hausmanita.

Tabla 4. Diferentes tipos de óxido de manganeso [27].

Óxido	Nombre	Estado de oxidación de los cationes Mn	Estructura
MnO	Manganosita	2+	Cúbica (NaCl)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hausmanita	2+,3+	Espinel con deformación tetragonal (T<1433K)
		2+,3+,4+	Espinel cúbico (T>1433K)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixibita	3+	Cúbica centrada en el cuerpo
MnO <sub>2</sub>	Pirosulita	4+	Tipo rutilo (TiO <sub>2</sub> )

El primer diagrama termodinámico sobre las manganitas base níquel, se reportó en 1964, por Wickham [28], Figura 3, sin embargo ya había evidencia de las transformaciones que tomaba la estructura tipo espinel de las manganitas base níquel, cobalto o cobre, y cuyas estructuras tipo espinel permiten describir las propiedades eléctricas como materiales con coeficiente negativo de temperatura en su resistencia. Wickham estudió las zonas de estabilidad para las diferentes fases en el sistema NiO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la zona de mayor importancia tecnológica es la que se encuentra en la zona de una sola fase que corresponde al espinel cúbico (Figura 3).

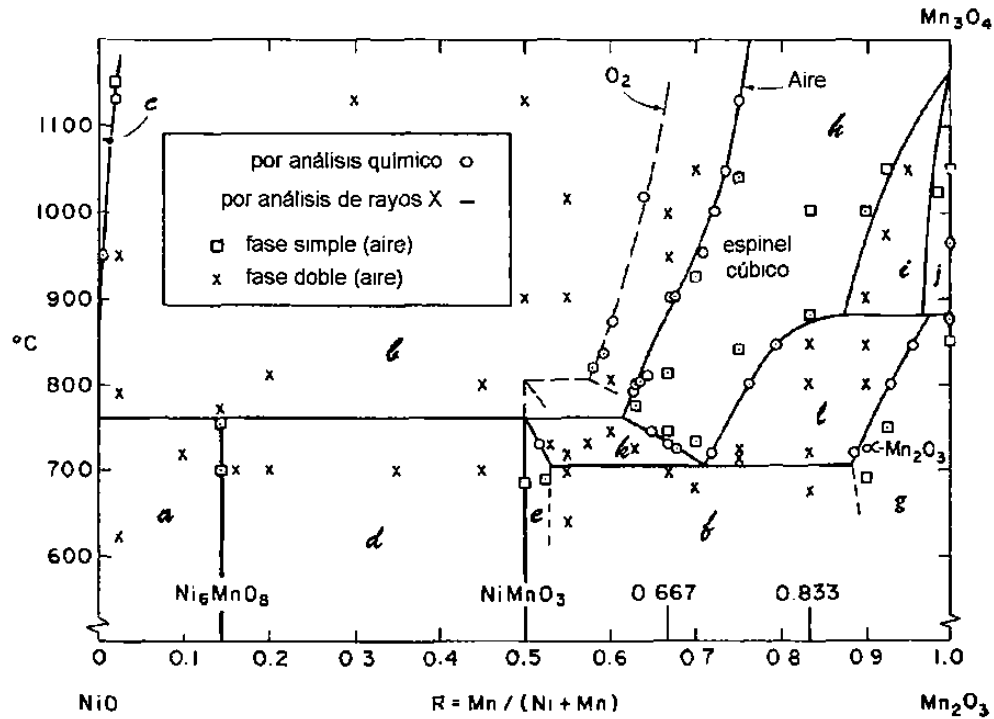


Figura 3. Diagrama de fases para el sistema NiO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28].

Conforme fueron apareciendo nuevas composiciones para modificar las propiedades eléctricas de las manganitas, fueron estudiados otros sistemas. El diagrama de fases propuesto por Feliz [29] es un ejemplo, en este diagrama se analizan las zonas de estabilidad de diferentes composiciones y temperaturas. Es evidente el gran interés que existe en la región de estabilidad de la fase espinel en el sistema Mn-Ni-Fe-O (ver Figura 4).

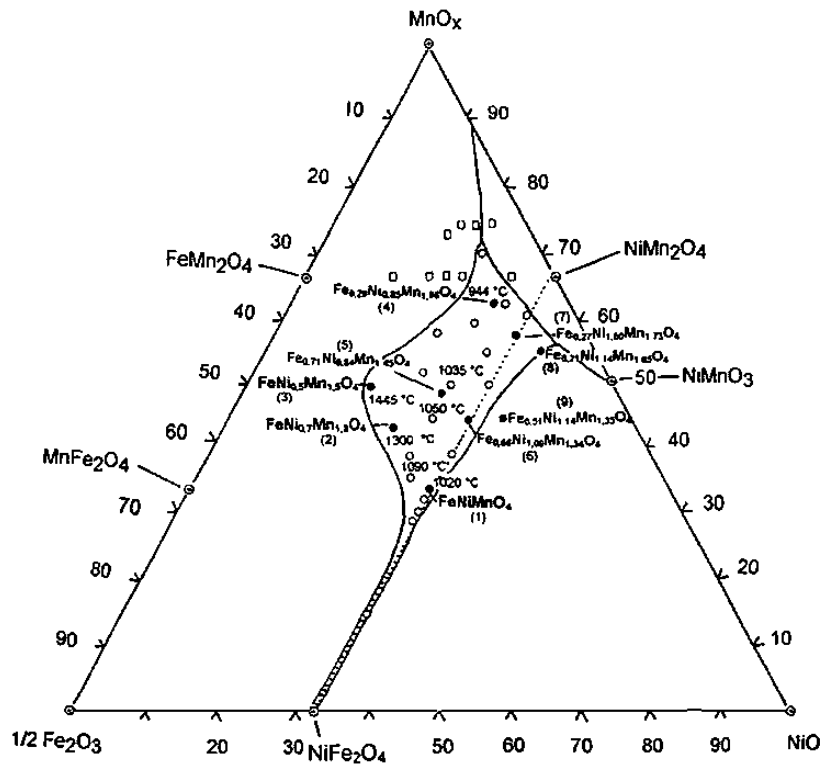
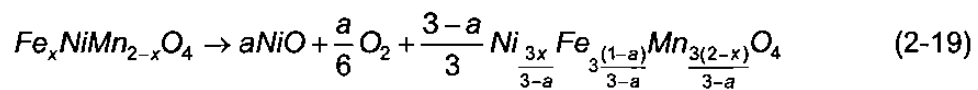


Figura 4. Diagrama de fases propuesto por Feltz et al [29].

Una de las transformaciones termodinámicas más importantes es la separación del óxido de níquel de la fase espinel que ocurre por arriba de los 900°C [26, 28]. Wickham ya lo describía en su diagrama, se puede apreciar la línea de transformación entre las especies de hausmanita y óxido de níquel. La reacción de descomposición es la siguiente:



Algunos investigadores han propuesto que la recombinación posterior del NiO a bajas temperaturas es la responsable de los fenómenos de envejecimiento que se observan en las manganitas Ni-Fe [26, 30]. Estos son los aspectos termodinámicos más importantes que se deben tomar en cuenta al procesar las manganitas Ni-Fe para la obtención de materiales termistores tipo CNT.

## 2.6 Aplicaciones

Las características cristalinas que presentan las manganitas Ni-Fe les confieren propiedades que permiten emplearlas como termistores de coeficiente negativo de temperatura. Algunas de las aplicaciones de estos tipos de termistores son:

- a) Medición y control de temperatura. Esta aplicación aprovecha la relación entre temperatura y resistencia que existen en los materiales termistores. La resistencia se mide en un circuito calibrado, de esta manera se tiene una estimación de la temperatura.
- b) Compensación de desviaciones térmicas. En un circuito donde circula corriente existen variaciones de temperatura que pueden causar que la resistencia interna del circuito varíe. Estas variaciones pueden compensarse mediante un arreglo de resistencias hechas con termistores CNT, cuya variación en resistencia compense las variaciones del circuito. De esta manera la resistencia total del circuito se mantiene y siempre pasa la misma cantidad de corriente.
- c) Control de sobre-voltajes en inicio de operación de circuitos. La sobre-corriente que se produce cuando se inicia la operación de un circuito se puede limitar al colocar una resistencia hecha con un termistor CNT. El termistor al inicio tiene un valor de resistencia elevado, que limita la corriente, al calentarse el sistema el valor de resistencia disminuye y el efecto de limitación de corriente desaparece.
- d) Detección de fluidos. La cantidad de calor que puede extraer un fluido (líquido o gas) depende del tipo de fluido y su velocidad en la superficie. Cuando un termistor cambia su temperatura sin cambiar la corriente que pasa a través de él, quiere decir que el medio que lo rodea cambió. Esta aplicación hace uso de los cambios en el coeficiente de transferencia de calor del dispositivo hacia el ambiente, para detectar cambios en la velocidad de fluidos o la presencia de los mismos.

## 2.7 Obtención de manganitas Ni-Fe

Ha quedado claro que para que las manganitas base níquel tengan una aplicación a nivel industrial, es necesario que posean un comportamiento de termistores de coeficiente negativo de temperatura. Dichas propiedades de semi-

conducción sólo se presentan cuando hay una estructura cristalina definida y homogénea en el producto final, por lo que cualquier proceso de síntesis y transformación, tiene que producir y mantener una estructura adecuada para cada comportamiento eléctrico deseado.

Los requerimientos industriales se han modificado a lo largo del tiempo, y en la actualidad existen parámetros de calidad muy estrechos en la producción de manganitas con aplicaciones de termistores CNT. Esto ha impulsado la búsqueda de nuevos métodos de síntesis y transformación de las manganitas.

Los primeros métodos de obtención de manganitas involucraban la búsqueda de minerales ricos en manganeso y el beneficio de los mismos hasta obtener óxidos de manganeso. De igual manera se hacía para los demás componentes requeridos en las manganitas. Posteriormente, se mezclaban y prensaban en las formas deseadas. La estructura de espinel de manganeso se obtenía mediante la reacción sólido-sólido entre las materias primas. La consecuencia de este tipo de procesamiento era evidente, ya que los productos de reacción no eran homogéneos y las propiedades finales tenían una gran variabilidad. Gran parte del éxito o fracaso de este método de procesamiento depende de la calidad de las materias primas y la temperatura de procesamiento.

Los grandes avances en la descripción de la estructura de las manganitas, aunados al mejor entendimiento de los fenómenos físicos que producen la conducción electrónica, hicieron posible diseñar materiales que tuvieran propiedades específicas. Sin embargo, este diseño de estructuras no tiene sentido si no es posible obtener la estructura cristalina en la práctica. Precisamente esa es la gran limitación de las reacciones en estado sólido, ya que la difusión controla los procesos de reacción y una vez que los gradientes de concentración dentro del material disminuyen, la reacción se vuelve más lenta, convirtiendo el término "reacción completa" en un término económicamente prohibitivo. Debido a esto, la obtención de materias primas para la obtención de manganitas para termistores ha ido cambiando.

Uno de los métodos más investigados es la producción de manganitas mediante métodos químicos, que pueden ser de tipo sol-gel o coprecipitación. La idea es

producir el óxido deseado con estequiometría y características morfológicas controladas. A la fecha ha sido posible obtener manganitas base níquel, cobre, hierro, cobalto entre otros [24, 31-35]. Las limitaciones de estos métodos de obtención de óxidos tienen que ver con las escalas de producción requeridas por la industria. Se han planteado algunas soluciones para escalar la producción mediante métodos químicos, como el uso de reactores en paralelo [36].

La obtención de las materias primas específicas es sólo una parte del problema. La sinterización es muy importante, porque aún si el diseño del material es el correcto y la estequiometría es la adecuada, la sinterización podría modificar el material debido a las transformaciones que sufre con los cambios de temperatura y por la exposición a la atmósfera. Es por esto que otra parte de la investigación relacionada con la obtención de manganitas se enfoca al proceso de sinterización de polvos.

El proceso de sinterización involucra dos parámetros: la temperatura y el tiempo. Ambos parámetros se encuentran estrechamente relacionados al mecanismo principal de sinterización: la difusión.

## **2.8 Difusión como mecanismo de sinterización**

La sinterización es un fenómeno que se produce cuando dos o más cuerpos coalescen o se unen para formar uno solo. Cuando se trata de sinterizar polvos, éstos contienen espacios sin materia sólida, y el volumen ocupado está conformado por los polvos más los huecos entre ellos. Durante la sinterización, la proporción de los huecos se va reduciendo conforme se unen los polvos. El fenómeno macroscópico se traduce en una reducción del volumen aparente que ocupa el cuerpo que se está sinterizando. Los mecanismos microscópicos de la sinterización consisten en la manera en que las partículas se unan para formar un solo cuerpo, forzosamente esto implica un movimiento de la materia. Se han propuesto varios mecanismos por los cuales la materia puede fluir entre dos cuerpos sólidos, estos son:

- 1) Flujo de materia en estado sólido. El mecanismo fundamental es el propuesto por Fick, en donde las diferencias de potencial químico o energía son las que generan el potencial necesario para que se muevan los átomos entre dos cuerpos sólidos. El flujo de materia ( $J$ ) total depende de la constante de difusión



( $D$ ) en la ecuación de Fick, así como del gradiente de concentración ( $\frac{\partial c}{\partial x}$ ), como lo describe la primera ley de Fick (Ecuación 2-20).

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad (2-20)$$

- 2) Flujo de materia en fase vapor. Una evaporación seguida de una condensación de la materia en la superficie de los cuerpos puede favorecer el transporte de materia entre los mismos. Para que esto ocurra la presión alrededor de los cuerpos tiene que ser igual o menor a la presión de vapor de la materia que se transporta. Las cantidades de materia que se pueden transferir mediante este mecanismo son pequeñas, ya que la única fuente de materia es la superficie de los cuerpos.
- 3) Flujo de materia en fase líquida. Éste ocurre cuando las partículas entran en contacto con un tercer componente que al combinarse parcialmente con los cuerpos iniciales forma una fase que se encuentra en estado líquido. Mediante el flujo viscoso de la fase líquida la materia se puede desplazar rápidamente de un lugar a otro. La rapidez de transporte de materia mediante este mecanismo es muy alta.

La difusión en fase sólida es el mecanismo de transporte de materia principal en un sistema homogéneo, donde hay ausencia de fase líquida.

La difusión en estado sólido es el movimiento de los átomos de un sitio a otro dentro del material. El coeficiente de difusión se encuentra asociado al movimiento atómico mediante la frecuencia de salto ( $\Gamma$ ) de un sitio a otro, entre una distancia  $\alpha$  (Ecuación 2-21).

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \alpha^2 \quad (2-21)$$

y experimentalmente el coeficiente de difusión sigue un comportamiento tipo Arrhenius, y para que se de el movimiento atómico el sistema debe poseer una energía superior a la energía de activación ( $Q$ ), además la temperatura ( $T$ ) tiene una fuerte influencia en la magnitud del coeficiente de difusión (Ecuación 2-22).  $R$  es la constante de los gases y  $D_0$  es una constante de proporcionalidad.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-22)$$

La energía de activación y la constante de proporcionalidad dependen de la estructura cristalina y las especies atómicas involucradas. De tal manera que en un proceso de sinterización, si se desea transportar más materia a través del material hay que incrementar la temperatura de procesamiento que equivale, como ya se explicó anteriormente a reducir el espacio aparente que ocupa el material o sinterizar más rápidamente.

En la sinterización de manganitas base níquel, incrementar la difusión implica aumentar la temperatura, sin embargo las transformaciones de fase aparecen y/o las reacciones de oxidación también aumentan su rapidez. El calentamiento convencional en hornos de resistencias eléctricas, ofrece una gama limitada de opciones, en cuanto a ciclos térmicos se refiere, por lo que los desarrollos relacionados con la sinterización de las manganitas se encuentran enfocados a la optimización del proceso o al planteamiento de nuevas alternativas para el calentamiento y sinterización de estos materiales.

En la actualidad, la investigación relacionada con el espinel níquel-manganeso se encuentra orientada a optimizar los parámetros de procesamiento con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas. Una segunda línea de investigación intenta encontrar las características fisicoquímicas del material para entender los mecanismos por los cuales se obtienen las propiedades finales. Por último, una aproximación intenta encontrar métodos de procesamiento completamente diferentes, cuyas relaciones de estructura-procesamiento-propiedades, en consecuencia, aún no se encuentren definidas. Uno de estos métodos de procesamiento es la aportación de energía de microondas para asistir el calentamiento y/o reacción de los materiales.

En el siguiente capítulo se discutirán los aspectos fundamentales relacionados con el procesamiento de los materiales empleando microondas como fuente de energía, haciendo énfasis en los mecanismos de interacción y en las teorías sobre la interacción microondas-materiales.

# Capítulo 3. Utilización de las microondas como método de procesamiento de materiales cerámicos

## 3.1 Introducción

La aplicación de las microondas al calentamiento de los materiales tiene su inicio hace aproximadamente 50 años, con la construcción de un horno de microondas para calentar alimentos. A partir de ese momento comenzaron a estudiarse los fenómenos relacionados con el calentamiento de los materiales mediante microondas. Actualmente las microondas se utilizan para una gran diversidad de aplicaciones en el área de materiales como son el calentamiento de alimentos para su esterilización [37, 38], tratamiento térmico de cerámicos [39] y polímeros [40], inducción de reacciones en químicos orgánicos [41] e inorgánicos [10], sinterización de cerámicos de alta tecnología [42], tratamiento de desechos nucleares y aplicaciones biomédicas [43, 44], entre otras.

En la actualidad, la investigación relacionada con el procesamiento mediante microondas se centra en la identificación de los fenómenos que ocurren cuando los materiales se procesan empleando este tipo de energía. El enfoque en general para obtener información consiste en comparar los resultados obtenidos mediante microondas y otros tipos de procesamiento convencionales. Posteriormente, de los resultados se trata de inferir respecto al material y a los fenómenos que ocurren al exponer los materiales a las microondas.

En la presente sección se describirán los aspectos fundamentales de las microondas y las hipótesis que se han planteado para explicar la interacción microondas-materia. Además se analizarán los fenómenos cinético-termodinámicos descritos en la literatura, así como las características generales sobre las aplicaciones de las microondas para el procesamiento de los materiales.

### 3.2 Definición

Las microondas son una forma de energía electromagnética que se encuentra ubicada en el espectro electromagnético entre las ondas de radio y el infrarrojo, cuya frecuencia se encuentra en el intervalo de los 3 MHz a los 300 GHz. En la Figura 5 se muestra un esquema del espectro electromagnético, en el que se señala el intervalo de frecuencias que corresponden a las microondas.

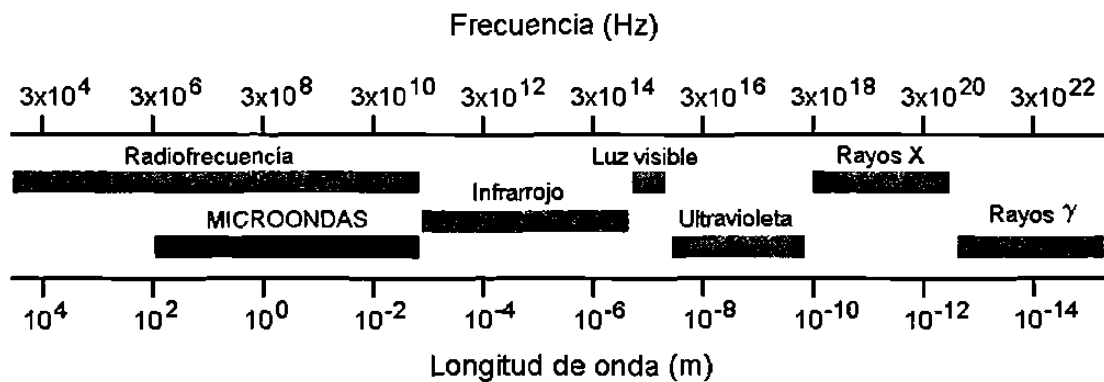


Figura 5. El espectro electromagnético.

### 3.3 Interacción microondas-materia

Las ecuaciones de Maxwell se emplean para conocer la distribución del campo electromagnético en el espacio. Sin embargo, éstas únicamente describen la manera en que las ondas se propagan en un medio continuo, mientras que para describir la interacción del campo con la materia se emplea comúnmente la Ecuación 3-1, que corresponde al calentamiento dieléctrico del material por el campo electromagnético fluctuante [9].

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta E^2 \quad (3-1)$$

P, potencia absorbida,

f, frecuencia

$\epsilon_0$ , permitividad del aire

$\epsilon_r$ , permitividad relativa

$\tan \delta$ , factor de pérdida y E, campo eléctrico

Uno de los aspectos más importantes respecto a esta ecuación, es que describe el calentamiento volumétrico que causaría un campo homogéneo de microondas en un material isotrópico e infinito, lo cual constituye evidentemente un caso ideal. Precisamente, cuando la aplicación de las microondas se hace fuera de este caso ideal, es cuando aparecen una serie de fenómenos cinético-termodinámicos que han hecho la descripción de la interacción de las microondas con los materiales un auténtico reto.

### **3.4 Teorías de interacción microondas-materia**

La interacción microondas-materia tiene dos aspectos que se confunden frecuentemente: los mecanismos físicos de absorción de microondas y los fenómenos derivados de la absorción de microondas. Los mecanismos se refieren exclusivamente a la explicación física y conceptual del porqué los materiales se calientan con las microondas. Estos mecanismos deben hacer referencia a leyes físicas aceptadas y deben poder predecir cualitativamente los resultados de cualquier experimento, aún los imaginarios. En cambio, los fenómenos cinético-termodinámicos se refieren a las condiciones en las cuales se llevan a cabo las reacciones en presencia de las microondas, en donde frecuentemente los investigadores plantean la posibilidad de que existan rutas cinéticas diferentes a las conocidas o que se presenten condiciones termodinámicas que favorezcan reacciones que son atribuibles exclusivamente a las microondas.

A pesar de que la absorción de microondas por parte de los materiales se encuentra descrita en la Ecuación 3-1, esto no deja suficientemente claro los fundamentos físicos que permitan entender las razones por las que los materiales absorben microondas. Para entender estas razones o mecanismos de absorción se han planteado algunas teorías, sin embargo todas ellas hacen referencias vagas a casos específicos y no es posible extrapolar los resultados a todas las sustancias.

Algunas de estas teorías se plantean a continuación:

- a) Rotación dipolar.- Uno de las analogías más utilizadas para explicar el calentamiento de los materiales consiste en la interacción dipolo-campo eléctrico. Esta teoría consiste en extrapolar los fenómenos que se observan en frecuencias más bajas, como la radiofrecuencia, en donde el campo eléctrico alterno es capaz de imprimir un momento de rotación a las moléculas. Dentro de este mecanismo se consideran los efectos por pérdidas dieléctricas, que corresponden a un desacoplamiento entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta en el material (Figura 6). El ejemplo clásico que se emplea para ilustrar este mecanismo es el calentamiento del agua, en donde el dipolo formado por el oxígeno y los hidrógenos al girar, son los responsables directos del calentamiento del agua. A partir de esta analogía se trata de explicar el calentamiento de materiales poliméricos con dipolos permanentes. Una extensión de esta teoría se utiliza con frecuencia para explicar el calentamiento de materiales cerámicos, cuyos dipolos se encuentran formados por los pares ión-vacancia y pares ión-ión. El problema fundamental de esta teoría es que no es capaz de predecir ni cualitativamente ni cuantitativamente las características de absorción de microondas para todos los materiales.

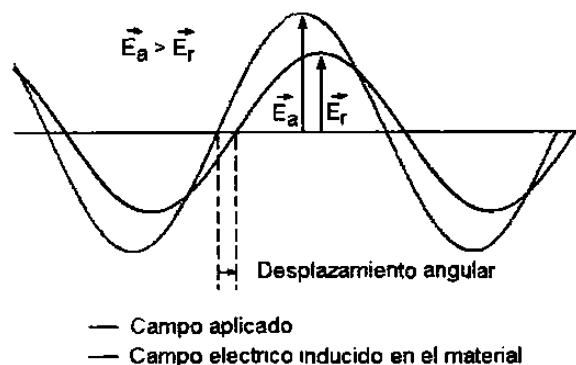


Figura 6. El calentamiento dieléctrico ocurre cuando existe un desfase y una atenuación de la onda aplicada con la respuesta del material.

- b) Calentamiento resistivo. El mecanismo planteado en el punto anterior toma en cuenta exclusivamente el efecto que tiene un campo electromagnético fluctuante en un material con pérdidas dieléctricas. Sin embargo en un material conductor el campo eléctrico puede desplazar las cargas que se encuentren

libres. Si el campo eléctrico es muy intenso, el flujo de corriente puede producir calentamiento en el material. A este tipo de calentamiento se le conoce como efecto Joule, éste se descarta como un mecanismo posible en la literatura, ya que, en general los materiales son no-conductores y las microondas tienen una profundidad de penetración muy pequeña en los materiales conductores. Hay casos muy específicos en los que se ha planteado que este mecanismo tiene un papel importante, como en el calentamiento de grafito, donde al aumentar la relación de área/masa expuesta a las microondas se incrementa la rapidez de calentamiento [45, 46].

Las dos teorías antes mencionadas sólo describen la absorción de microondas mediante la interacción onda-materia desde el punto de vista físico. Sin embargo, hay efectos que varios autores [3, 6, 8, 16] les confieren a las microondas, que no necesariamente se encuentran relacionados con los mecanismos de absorción. Estos efectos se refieren a los fenómenos cinético-termodinámicos derivados de la exposición de los materiales al campo de microondas. Estos efectos hacen referencia a las diferencias que existen entre los resultados de un proceso convencional (sin microondas) y otro con microondas. La descripción de los fenómenos cinético-termodinámicos aparentemente exclusivos de las microondas han sido tan extensamente descritos que tienen el sobrenombre de “efectos microondas” [9]. Algunos de estos fenómenos reconocidos como “efectos microondas” son:

- a) Catálisis de reacciones. Este fenómeno se refiere a la formación de compuestos que normalmente no se presentan en el procesamiento convencional o la aparente reacción mejorada bajo la influencia de microondas. La mayoría de las reacciones que presentan este fenómeno son reacciones en solución líquida. Se propone que las microondas son catalizadoras de las reacciones, y se plantean tres explicaciones:
  - Modificación de la energía de activación. Éste es uno de los “efectos microondas” más utilizados, donde para explicar los resultados obtenidos se plantea una modificación en la energía de activación de procesos como la difusión y las reacciones químicas) [47, 48].
  - Modificación en la frecuencia de salto de difusión. Recientemente se ha planteado otro fenómeno atribuible a las microondas [6], que está relacionado a la modificación de la frecuencia de salto en la difusión.

- Difusión mejorada. Algunos experimentos [5] plantean la posibilidad de que la difusión se modifique, inclusive que se favorezca en el sentido de aplicación de microondas. Los autores muestran información que parece indicar que la difusión es diferente en presencia de microondas.
- b) Efectos ponderomotivos. Se ha planteado que la frecuencia de microondas puede interactuar con algunos armónicos de la estructura cristalina e interferir con el patrón de vibración [3].
- c) Calentamiento anisotérmico. Roy et al [8] plantean la posibilidad de que el calentamiento anisotérmico debido a la presencia de dos especies atómicas distintas en un mismo material puede dar lugar a fenómenos cinético-termodinámicos desconocidos, pero que contribuyan al “efecto microondas”. Algunas de las especies atómicas que se han mencionados son el hierro e itrio [7, 49].

La aplicación de microondas al procesamiento de los materiales es, sin lugar a duda, un tema de estudio que ha atraído el interés de muchos investigadores, sin embargo la descripción que se ofrece sobre los fenómenos involucrados no son suficientes para determinar y predecir de manera confiable los resultados de un experimento de microondas. Muchas incógnitas surgen cuando se analizan las condiciones en las que se han realizado los experimentos, los cuales son frecuentemente experimentos únicos, en sistemas en los que no es posible conocer variables como la temperatura. Además se estudian muchos fenómenos a la vez y la información de todos ellos se encuentra mezclada y su análisis es complicado. Estas restricciones experimentales impiden tener una idea clara acerca de los mecanismos de absorción y los fenómenos que ocurren durante la exposición de los materiales a las microondas. La búsqueda de información que permita definir los mecanismos de absorción y los fenómenos cinético-termodinámicos es fundamental para el desarrollo de esta área del conocimiento.

### **3.5 Calentamiento de materiales cerámicos mediante microondas**

Determinar cuales materiales se pueden calentar mediante microondas ha sido un poco azaroso, básicamente había que intentarlo para averiguarlo. De esta manera se ha conseguido calentar diversos tipos de materiales. Hasta el momento se han



calentado casi todo tipo de materiales empleando microondas, tales como: polímeros [50], metales [51] y materiales cerámicos [9].

Todos los materiales cerámicos se pueden calentar con microondas, sin embargo la cantidad de energía que absorben de las microondas es lo que limita su aplicación para procesos específicos. El tipo de procesamiento que se busca generalmente es la síntesis [52], la sinterización [9, 14] o algún tratamiento térmico [39]. La idea es emplear la energía de microondas para llevar a cabo alguno o varios de estos procesos.

Los procesos de síntesis, sinterización y tratamientos térmicos que se aplican a los materiales cerámicos se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas comparadas con las de otros tipos de materiales. Mientras que en el calentamiento convencional es necesario calentar todo un horno para alcanzar estas temperaturas, al aplicar microondas es posible calentar exclusivamente el material que se desea procesar. Como la energía de microondas se transmite directamente al material, los resultados pueden ser espectaculares, llegando en algunos casos a fundir cerámicos como la alúmina, que tiene un punto de fusión extremadamente alto (alrededor de 2100°C).

La absorción de microondas por los materiales cerámicos no es constante a todas las temperaturas. Especialmente cuando los intervalos de temperaturas son tan amplios, las propiedades pueden cambiar de absorbedor a no absorbedor o viceversa. Esto es una limitación importante para la aplicación de las microondas en el procesamiento de los cerámicos. Para resolver parcialmente este problema se han empleado diversos métodos, como el calentamiento híbrido (convencional+microondas) [53, 54] y la utilización de susceptores de calentamiento [55, 56].

### **3.6 Susceptores de calentamiento**

Cuando se requiere calentar un material cerámico empleando microondas, el intervalo en el que se requiere que los materiales absorban energía puede ser hasta de 2000°C. Las propiedades dieléctricas no se mantienen constantes en tan amplios intervalos de temperatura, inclusive las propiedades de absorción pueden disminuir

tanto que las pérdidas de calor exceden la energía absorbida por microondas y aparentemente los materiales dejan de absorber microondas. Cuando esto ocurre, y se requiere calentar al material, se emplean los llamados susceptores de calentamiento.

Los susceptores de calentamiento para microondas son materiales cuyas propiedades dieléctricas son tales que permiten calentar otros materiales en el intervalo de temperaturas en los que éstos no son fuertemente absorbedores de microondas. De manera ideal, los intervalos de absorción deben traslaparse, de manera que en el momento en que el susceptor deje de absorber microondas, el material que nos interesa calentar comience a absorber microondas fuertemente. En la Figura 7 se muestra un diagrama del comportamiento esperado para un susceptor de calentamiento.

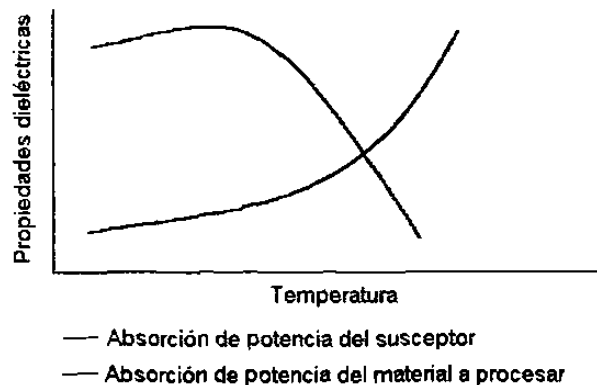


Figura 7 Esquema de la función que desempeñan los susceptores de calentamiento (traslape de propiedades dieléctricas con el material a procesar).

Existen distintos criterios de selección para los materiales susceptores:

- 1) Su capacidad de absorción de energía de microondas debe ser suficiente para calentar todo el sistema (susceptor + material a procesar).
- 2) Las propiedades del susceptor deben de mantenerse por lo menos hasta que el material a procesar absorba microondas al punto en que pueda por lo menos mantener su temperatura.
- 3) No debe haber interacción química entre el susceptor y el material a procesar.
- 4) En caso de que haya interacción química entre el susceptor y el material a procesar, la reacción debe ser deseable, o bien, reversible.

Los materiales que se han empleado como susceptores se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Susceptores que se han empleado en la literatura para el calentamiento de materiales cerámicos mediante microondas.

Susceptor	Intervalo de temperaturas	Referencias
Grafito	Temp. ambiente a 900°C	[4, 45, 46, 57]
Carburo de silicio (SiC)	Temp. ambiente a 1200°C	[56, 58]

### 3.7 Medición de parámetros físicos en un campo de microondas

Uno de los aspectos que ha limitado el desarrollo de la aplicación de microondas a los materiales para su calentamiento es la falta de información respecto a los procesos mismos. Normalmente la información que se obtiene de un sistema o un experimento, se recolecta mediante instrumentos de medición. Existen dos requisitos fundamentales e ideales para emplear un instrumento de medición: 1) las condiciones experimentales no deben afectar el desempeño del instrumento de medición y 2) el instrumento de medición no debe afectar la propia medición. El campo electromagnético de microondas, impide en casi todos los casos que se cumplan estas dos condiciones. El diseño de instrumentos de medición que operen en el campo de microondas es un reto que es necesario abordar, especialmente cuando es indispensable obtener más información sobre lo que ocurre durante la aplicación de microondas a los materiales.

La perturbación del campo electromagnético derivada de la utilización de instrumentos de medición dentro de una cavidad excluye casi cualquier sistema de medición directa, además el campo electromagnético también perturba las mediciones. En consecuencia las propiedades físicas que se pueden medir en un campo de microondas son muy pocas, de hecho, sólo dos, la temperatura y las propiedades dieléctricas.

La medición de temperatura ha sido discutida en muchos trabajos [59, 60], cada método de medición tiene limitaciones y aspectos a favor. Recientemente se ha planteado que la pirometría óptica [61] se puede emplear con muy alta precisión, aún y

cuando la medición de temperatura empleando termopares pueda ser confiable [4, 62] considerando algunas restricciones.

La medición de la permitividad dieléctrica básicamente consiste en analizar el patrón de las ondas, que se perturban al atravesar el material [63].

La medición indirecta constituye la otra manera de obtener información, la mayoría de los esfuerzos hasta este momento se han concentrado en la obtención de evidencias después de los experimentos. Por ejemplo, si se encuentra evidencia de una fase fundida, se puede saber la mínima temperatura alcanzada; las transformaciones de fase irreversibles que ocurren con presiones o temperaturas definidas pueden aportar información sobre las condiciones de presión, temperatura u otros parámetros. Estos son los tipos de evidencias indirectas que permiten conocer un poco más acerca de los procesos que toman lugar durante el procesamiento de materiales empleando microondas como fuente de energía. La búsqueda de nuevos métodos que permitan la medición de propiedades físicas en el campo de microondas es fundamental para el desarrollo de esta área del conocimiento.

### **3.8 Ciclos térmicos para el calentamiento con microondas**

Algunos autores [59] han planteado la necesidad de establecer lineamientos para llevar a cabo los experimentos empleando microondas como fuente de energía. Sin embargo, la mayoría de los trabajos hacen referencia a la precisión con la que se debe de medir la temperatura [59, 64], pero ninguno sobre los diferentes regímenes de calentamiento, es decir, los ciclos térmicos de procesamiento.

Uno de los aspectos más importantes cuando se trata del procesamiento de materiales mediante microondas, es la selección de los ciclos térmicos. Los ciclos térmicos convencionales tienen como limitante fundamental la conducción-radiación térmica, lo que restringe la rapidez de calentamiento y la homogeneidad de perfiles térmicos. En cambio con microondas los ciclos térmicos disponibles se encuentran limitados exclusivamente por las propiedades dieléctricas del material en cuestión y la potencia disponible. Los perfiles térmicos dependen principalmente de la geometría de

la muestra y la distribución del campo electromagnético. Es necesario entonces determinar cual es el ciclo térmico que debe utilizarse al calentar con microondas.

Para responder esta pregunta se analizan a continuación tres tipos de experimentos, los dos primeros agrupan la gran mayoría de los experimentos relacionados con el calentamiento de materiales mediante microondas y el último es un caso propuesto. (Tablas 6-8).

Nota: Dentro de esta descripción el calentamiento convencional se refiere al calentamiento por radiación-convección térmica, cuyo mecanismo de calentamiento es la transferencia de calor clásica y con la rapidez de calentamiento reducida con ciclos térmicos totales con tiempos largos, suficientes para que se lleven a cabo las reacciones en los experimentos.

Tabla 6. Descripción de los experimentos cuyo objetivo es replicar el ciclo térmico obtenido mediante calentamiento convencional.

Tipo de calentamiento	Calentamiento mediante microondas que simula el calentamiento convencional
Condiciones experimentales que se deben cumplir	La energía de entrada de microondas debe ser igual a la potencia de entrada en el sistema convencional. La función tiempo-temperatura debe ser la misma para ambos procesos.
Aspectos cinéticos y termodinámicos	Las condiciones cinético – termodinámicas son idénticas. A excepción del campo electromagnético presente en el calentamiento por microondas.
Información que se puede obtener respecto a los mecanismos de interacción microondas-materia	Al poder determinar la cantidad de energía absorbida es posible conocer las constantes dieléctricas del material.
Información que se puede obtener sobre los fenómenos de calentamiento	Permite discriminar sobre posibles efectos atribuibles a la exposición de microondas en grandes escalas de tiempo, como los efectos como catalizador de reacciones que algunos investigadores proponen [48].
Restricciones o información complementaria existente	No es posible discriminar las contribuciones de los micro-estados (estados de transición que se plantean pueden ocurrir en un campo de microondas), puesto que en la escala de tiempo, las contribuciones por los micro-estados tendrían que ser enormes comparados con las contribuciones cinético-termodinámicas.  Las propiedades dieléctricas reportadas no son suficientes para definir la potencia necesaria para seguir el calentamiento convencional.

Tabla 7. Descripción de los experimentos cuyo ciclo térmico depende de las propiedades de absorción de microondas (rapidez de calentamiento muy alta).

Tipo de calentamiento	Calentamiento libre o "free-running" contra calentamiento convencional.
Condiciones experimentales que se deben cumplir	La rapidez del calentamiento mediante microondas debe ser al menos un orden de magnitud mayor que el calentamiento convencional. La energía de entrada por microondas debe compensar las pérdidas de calor y ser suficiente para aportar energía para las transformaciones termodinámicas.
Aspectos cinéticos y termodinámicos	Las condiciones cinéticas se encuentran afectadas exclusivamente en la escala de tiempo (si no hay "efecto microondas") y las condiciones termodinámicas son idénticas para ambos procesos.
Información que se puede obtener respecto a los mecanismos de interacción microondas-materia	Como la energía real absorbida por microondas es desconocida no es posible obtener información sobre los mecanismos de absorción, excepto durante las transformaciones iso-térmicas fuertemente entálpicas.
Información que se puede obtener sobre los fenómenos de calentamiento	Debido a la escala de tiempo los posibles efectos de micro-estados tienen mayor peso en el fenómeno completo, lo que en teoría haría posible su identificación.
Restricciones o información complementaria existente	Existen restricciones geométricas, ya que una muestra muy grande puede resultar en un efecto combinado de calentamiento convencional y microondas. Los fenómenos que ocurren durante los micro-estados (como el calentamiento anisotérmico, concentración de campos eléctricos, polarización espacial) no se encuentran definidos ni por la cinética ni por la termodinámica, por lo que se desconoce su magnitud y su comportamiento durante las reacciones. La temperatura en la que se llevan a cabo las reacciones es desconocida.

Tabla 8. Descripción de los experimentos cuyo objetivo es replicar el ciclo térmico obtenido mediante calentamiento con microondas (alta rapidez de calentamiento y ciclos cortos).

Tipo de calentamiento	Calentamiento convencional que emula al calentamiento tipo libre o <i>"free-running"</i> del microondas.
Condiciones experimentales que se deben cumplir	La rapidez de calentamiento (convencional) no debe estar afectada en ningún momento por las propiedades térmicas del material.
Aspectos cinéticos y termodinámicos	La cinética para el calentamiento convencional es idéntica al de microondas (en ausencia de otros micro-estados). Las condiciones termodinámicas son iguales para ambos procesos.
Información que se puede obtener respecto a los mecanismos de interacción microondas-materia	Al estimar las condiciones de energía necesarias para calentar convencionalmente es posible estimar las propiedades dieléctricas en los experimentos con microondas.
Información que se puede obtener sobre los fenómenos de calentamiento	Permite obtener mayor información sobre las reacciones en donde los fenómenos de absorción de microondas generen micro-estados.
Restricciones o información complementaria existente	Las restricciones son: de tipo geométricas y la medición de propiedades físicas (temperatura) en la muestra completa. No existe información experimental disponible.

### 3.9 Resumen

Existen muchos aspectos que se desconocen sobre el procesamiento de los materiales cerámicos, y en especial de los semiconductores. En el capítulo 1 se definieron tres preguntas que se intentarán responder en el presente trabajo, estas se refieren a los fenómenos llamados "efectos microondas"; los mecanismos físicos de calentamiento de los semiconductores y; a los aspectos sobre la reproducibilidad de resultados al emplear microondas como método de procesamiento. También se



propuso tratar el caso específico de la sinterización de manganitas Ni-Fe. A lo largo de los capítulos 2 y 3 se describieron los aspectos fundamentales sobre las manganitas Ni-Fe y las microondas como método de procesamiento. En el próximo capítulo se presenta el desarrollo experimental que se siguió para responder las preguntas arriba mencionadas, con el objetivo de determinar la interacción de los materiales cerámicos semiconductores y las microondas como método de procesamiento.

# Capítulo 4. Experimentación

## 4.1 Introducción

El objetivo del presente trabajo es determinar la interacción de los materiales cerámicos semiconductores y las microondas como método de procesamiento.

En la introducción general se definieron tres aspectos experimentales fundamentales a resolver, el primero de ellos tiene que ver con los procesos que se llevan a cabo durante la sinterización de los cerámicos semiconductores, en donde se plantea que para obtener información hay que partir de un material homogéneo (con elementos en solución), para analizar los fenómenos que ocurren durante la sinterización. El segundo se refiere a evaluar la variabilidad en los resultados al final del proceso de sinterización. El tercer aspecto a resolver es plantear un mecanismo de absorción de microondas para los materiales cerámicos semiconductores, y el diseño de un experimento para verificar este mecanismo. El material a estudiar es un óxido de manganeso-níquel-hierro, también conocido como manganita Ni-Fe.

Este capítulo se divide en dos secciones, la primera sección abordará los aspectos que se refieren a la sinterización de las manganitas Ni-Fe, mientras que la segunda sección tratará sobre los aspectos experimentales que permitirán establecer los mecanismos de absorción de las manganitas Ni-Fe.

## 4.2 Sinterización de manganitas Ni-Fe mediante microondas

El calentamiento y la sinterización mediante microondas se ha abordado de manera entusiasta en la ciencia de materiales puesto que en algunos casos es posible obtener los mismos resultados que con el procesamiento convencional en tiempos menores o en condiciones completamente distintas. El presente trabajo aplica el procesamiento mediante microondas para la sinterización de manganitas Ni-Fe, que tienen aplicación como termistores de coeficiente negativo de temperatura.

Algunas de las condiciones experimentales que se tienen que cumplir para analizar los fenómenos que ocurren durante la sinterización de las manganitas Ni-Fe son:

- 1) Los óxidos deben ser homogéneos, tanto química como estructuralmente.
- 2) Se modificará la concentración de Fe en el sistema de Mn-Ni-Fe-O.
- 3) Se realizarán réplicas de los experimentos con microondas para evaluar la variabilidad de los resultados.

En este trabajo se empleó la técnica química de coprecipitación para la obtención de los precursores base Mn-Ni-Fe. La sinterización de cerámicos se hizo a partir de los óxidos de manganeso de Ni-Fe en polvos. La técnica de coprecipitación permite modificar las cantidades de las especies atómicas manteniendo la homogeneidad química.

Además de hacer un análisis de las características fisicoquímicas de los materiales sinterizados y los productos finales, se evaluaron las propiedades eléctricas de los materiales, y se verificó que fuesen materiales con propiedades semiconductoras propias de termistores con coeficiente negativo de temperatura (CNT).

#### **4.3 Síntesis de cerámicos del sistema Mn-Ni-Fe-O**

En estudios preliminares [17] se ensayaron diferentes composiciones de manganitas base níquel, algunas con hierro y otras con cobalto. Las manganitas Ni-Fe alcanzaban mayor temperatura al ser expuestas a las microondas, por lo que este sistema cerámico probablemente podía ser sinterizado mediante microondas. Por lo tanto el sistema  $Fe_xNi_{0.7}Mn_{2.3-x}O_4$  fue el sistema estudiado.

Debido a que se buscaba tener el mayor grado de homogeneidad posible, los cerámicos fueron producidos por la vía química. Esta ruta involucra la obtención en una primera etapa de precursores que contienen las cantidades estequiométricas deseadas, posteriormente los precursores se descomponen en óxidos de valencia mixta, para posteriormente sinterizarlos, y obtener de esta manera un cerámico sinterizado.

De los distintos métodos de obtención química de los óxidos de valencia mixta, se utilizó el método de coprecipitación de sales, por el cual se obtuvieron oxalatos como productos directos de la coprecipitación, posteriormente se calcinaron los oxalatos para obtener los óxidos deseados. Por último, se sinterizaron las muestras mediante microondas. Los óxidos fueron además sinterizados de manera convencional para realizar una comparación de los resultados tanto a nivel microestructural, como en sus propiedades eléctricas.

#### **4.4 Síntesis de oxalatos mediante vía química**

Existen diferentes métodos de obtención de precursores, el más utilizado es el que involucra la reacción en estado sólido entre los reactivos (difusión en estado sólido). Sin embargo este método tiene sus limitaciones debido a que si se requiere una reacción homogénea no es posible llevarla a cabo, debido a las restricciones geométricas, de temperatura y de tiempo que existen en los sistemas reales. En el caso de que se requieran sistemas cerámicos con un muy alto control en la distribución catiónica, la reacción en estado sólido deja de ser un método efectivo para el control estequiométrico. Dado que el presente estudio se basa en materiales cuyos requerimientos en cuanto a la distribución catiónica son muy precisos, fue necesario utilizar otro método para la obtención de precursores.

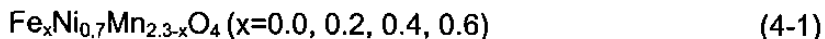
Por otra parte los métodos químicos, tienen la ventaja de que las reacciones en solución son homogéneas, rara vez interviene la difusión debido a que se realizan a bajas temperaturas y permiten, con algunos ajustes, obtener los productos deseados de manera homogénea, con una alta pureza y control estequiométrico.

El método químico empleado para la síntesis de las manganitas puede variar, dependiendo de cuales reactivos se utilicen, se pueden obtener oxalatos, acetatos y formiatos. Al mismo tiempo es posible modificar la morfología de los productos, debido a que las cinéticas de formación y precipitación de los productos en solución se modifican [20].

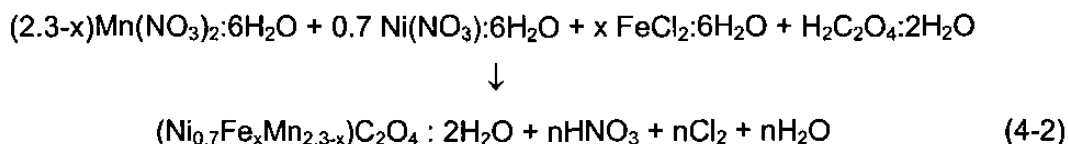
En estudios anteriores [20, 32, 35, 65] se han encontrado las condiciones mediante las cuales es posible obtener precursores en solución acuosa que se descomponen en óxidos fácilmente.

#### 4.5 Producción de los oxalatos del sistema Mn-Ni-Fe

El sistema cerámico que se propuso para este estudio es el siguiente:



La técnica de coprecipitación se basa en la combinación de dos soluciones, una contiene sales disueltas (Solución A), y la otra contiene un agente precipitante (Solución B). Una vez que se combinan, un tercer compuesto se forma a partir de la solución, este compuesto mantiene la proporción de las especies metálicas presentes en la solución A. Los reactivos empleados se presentan en la Tabla 9, y la reacción esperada es:



las proporciones empleadas en las reacciones se presentan en la Tabla 10.

Tabla 9. Reactivos químicos empleados en la elaboración de las manganitas.

Nombre	Fórmula química	Peso molecular (gr/mol)
Cloruro de hierro	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.91
Nitrato de manganeso	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	287.01
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.81
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07
Alcohol etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.08
Agua de-ionizada	$\text{H}_2\text{O}$	18.02

Tabla 10. Cantidades de reactivos empleadas para la coprecipitación de sales.  
(S=Solvente).

		Composición $Fe_xNi_{0.7}Mn_{2.3-x}O_4$			
		x = 0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.6
Solución A	H <sub>2</sub> O (S)	1200 ml.	1200 ml.	1200 ml.	1200 ml.
	Alcohol (S)	800 ml.	800 ml.	800 ml.	800 ml.
	Ácido oxálico	110.92 gr.	110.92 gr.	110.92 gr.	110.92 gr.
Solución B	H <sub>2</sub> O (S)	200 ml.	200 ml.	200 ml.	200 ml.
	FeCl <sub>2</sub>	-----	15.92 gr.	31.84 gr.	47.76 gr.
	Nitrato de manganeso	176 gr.	153.08 gr.	130.12 gr.	107.16 gr.
	Nitrato de níquel	54.28 gr.	54.28 gr.	54.28 gr.	54.28 gr.

La Figura 8 muestra un esquema general del proceso de obtención de los oxalatos de manganeso por la vía química.

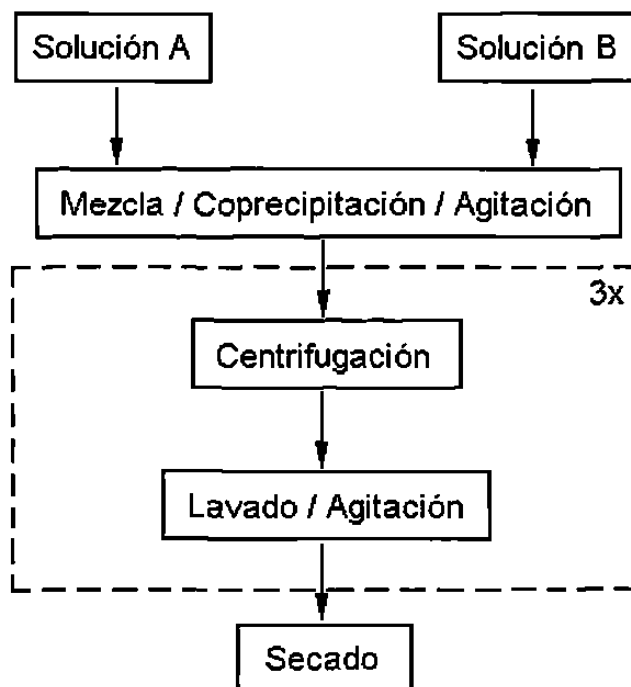


Figura 8. Ruta para la obtención de los oxalatos.

Los reactivos se disolvieron en sus respectivos solventes, una vez disueltos, en agitación, se vertió la solución B en la A. La agitación duró 20 minutos y una vez concluida la fase de coprecipitación, la solución y los precipitados se centrifugaron durante 30 minutos. Mediante centrifugación se recuperaron los oxalatos, posteriormente fueron sometidos a un proceso de lavado que fue necesario para eliminar el Cl<sup>-</sup> de la solución y los reactivos que no reaccionaron. El primer lavado se hizo en agua y los dos subsecuentes se hicieron en alcohol. Los oxalatos recuperados después de la última centrifugación se secaron en un horno a 80°C durante 12 hrs. Los sólidos que se recuperaron se encontraban aglomerados, por lo que se molieron en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Una vez que se obtuvieron los oxalatos se verificó mediante un análisis de espectroscopía de inducción de plasma (EIP), que los contenidos de las especies atómicas fuesen las propuestas. Para obtener resultados confiables mediante esta técnica es necesario disolver la muestra para pasar la solución a través de un plasma de alta temperatura. Los oxalatos se disolvieron en agua regia (solución 1:1 ácido clorhídrico:ácido nítrico), posteriormente se diluyó el ácido en agua. Se analiza el espectro de emisión y se compara con una calibración previa. Esta técnica tiene un nivel de detección mínimo del orden de 2 a 15 µg/L para los elementos a analizar [66].

Para verificar que se trataba de oxalatos de la fórmula  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_x\text{Mn}_{2.3-x})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se realizó un análisis termogravimétrico En donde se verificarían la evolución de agua y CO/CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, en base a los resultados del análisis termogravimétrico, se establecieron las condiciones para la descomposición de los oxalatos para obtener los óxidos, que serían utilizados como precursores para la fabricación de muestras.

Además se hizo un análisis de tamaño de partícula en un analizador de dispersión de luz. El principio de operación consiste en suspender las partículas en un fluido de viscosidad conocida y forzar la precipitación de las partículas mediante fuerza centrífuga; se gráfica la transmitancia de luz de la mezcla solución-suspensión contra

el tiempo. Mediante una curva de calibración se puede estimar la distribución granulométrica.

La descomposición de los oxalatos se realizó en un horno de resistencias eléctricas. Una vez completado el ciclo térmico, los óxidos se enfriaron rápidamente al sacarlos del horno desde la temperatura de descomposición hasta temperatura ambiente para mantener la estructura de alta temperatura. Los óxidos fueron analizados mediante difracción de rayos X para confirmar la presencia de la estructura espinel, puesto que es una condición fundamental para que las manganitas se comporten como termistores CNT.

Una vez que se obtuvieron los óxidos de la estructura deseada, se procedió a sinterizarlos. Aún y cuando el objetivo central del presente trabajo es evaluar el procesamiento mediante microondas, se sinterizaron los óxidos de manera convencional para tener una referencia sobre las condiciones de sinterización óptimas y las propiedades que se pueden obtener mediante la sinterización en un horno convencional de resistencias eléctricas. A partir de este momento el procesamiento de los óxidos tuvo dos caminos, el convencional y la sinterización utilizando microondas como fuente de energía.

#### **4.6 Sinterización**

El objetivo principal de la sinterización consiste en obtener materiales monolíticos a partir de polvos mediante la difusión en estado sólido. Existen distintos fenómenos que participan durante la sinterización, principalmente son la difusión en la superficie y difusión a través del sólido. Inicialmente cuando los polvos se encuentran en contacto íntimo, hay huecos entre ellos, conforme se van activando cada uno de los procesos de difusión, estos espacios se van cerrando, hasta que en un tiempo infinito desaparecen. Los flujos de materia en cada uno de los procesos de difusión son distintos, y aparte de la naturaleza del material, dependen mucho de características morfológicas como el tamaño y la forma de partícula. El efecto macroscópico que tiene la sinterización es un aumento en la densidad aparente del cuerpo que se está sinterizando, es decir, un decremento en sus dimensiones. Debido a que se considera que la rapidez de sinterización es la misma en cualquier dirección, las contracciones que tengan lugar en



un sentido tienen que ser las mismas en los demás. Éste es el principio básico del análisis dilatométrico, donde se estudian las dilataciones o contracciones que sufre un material durante su calentamiento.

Para determinar la temperatura de sinterización del sistema cerámico estudiado se realizó un estudio dilatométrico, con el fin de encontrar la temperatura en donde hubiera un mayor ritmo de contracción. El ciclo térmico de la sinterización se construyó tomando en cuenta esa temperatura y un antecedente previo [20] para determinar las condiciones de calentamiento y tiempo de permanencia. Todas las muestras fueron compactadas de manera uniaxial en tabletas de 6 mm de diámetro con un espesor de 1.5 mm. La presión de compactado fue de 2.5 MPa.

#### **4.6.1 Sinterización convencional**

Para comparar los resultados de la sinterización mediante microondas, se sinterizaron muestras convencionalmente, es decir, sin la presencia de microondas.

Para el proceso convencional se empleó un horno de resistencias eléctricas con carga en lotes. Se colocaron las muestras sobre una placa de platino y ésta en un crisol de alúmina. Se realizó el ciclo térmico seleccionado y posteriormente se enfriaron las muestras directamente de la temperatura de sinterización al ambiente, con el objetivo de mantener la estructura cristalina de alta temperatura.

#### **4.6.2 Sinterización mediante microondas**

Debido a que los objetivos del presente trabajo son dar luz sobre los fenómenos que ocurren durante el calentamiento por microondas de materiales homogéneos química y estructuralmente y aportar información sobre otros fenómenos, como el calentamiento anisotérmico, se seleccionó un ciclo térmico de tipo libre o "*free-running*". Las temperaturas muy altas pueden afectar dramáticamente la estructura del sistema de Mn-Ni-Fe-O, por lo que fue necesario controlar la temperatura. El arreglo experimental permite controlar la temperatura, pero como el sistema tiene inercia térmica, se optó por regular parcialmente la rapidez de calentamiento a 100°C/min. La duración de la prueba a la máxima temperatura (temperatura de sinterización) debe ser

lo suficientemente corta para que los efectos de los micro-estados como el calentamiento anisotérmico no desaparezcan, pero también suficientemente larga para que se de una sinterización para el manejo de las muestras, por lo que se redujo el tiempo a la temperatura de sinterización a una sexta parte. En resumen, el ciclo de calentamiento con microondas se hará a 6000°C/h (100°C/min) con una duración a la temperatura de sinterización de 1/6 del tiempo que se establezca necesario para la sinterización convencional.

Para verificar si el ciclo térmico propuesto cumple con la condición de que el ciclo térmico del proceso con microondas sea al menos un orden de magnitud menor que el proceso convencional, Binner et al [6] proponen una relación algebraica para determinar un tiempo equivalente de sinterización, tomando en cuenta las rampas de calentamiento y enfriamiento.

$$t_{equivalente} = t_{temperatura\_de\_sinterizado} + \left( \frac{t_{calentamiento}}{2} \right) + \left( \frac{t_{enfriamiento}}{2} \right) \quad (4-3)$$

Las rampas de calentamiento en el proceso convencional son típicamente [20] de 150°C/h y la rampa en microondas a emplear es de 6000°C/h, además las temperaturas de sinterización se encuentran alrededor de los 1200°C. Considerando lo anterior el tiempo equivalente de sinterización convencional es por lo menos 30 veces más grande que el tiempo de sinterización con microondas. Con lo que se cumple la condición propuesta para un experimento con calentamiento libre o "free-running" con microondas.

#### 4.7 Susceptores de calentamiento

La aplicación de microondas presenta un gran problema, ya que los materiales cambian sus propiedades dieléctricas con la temperatura. Se ha encontrado que hay un buen número de materiales que absorben microondas, sin embargo no siempre lo hacen a temperatura ambiente. En este caso se emplean materiales que sí absorben las microondas a temperatura ambiente, con el objetivo de calentar otros materiales que no absorben microondas a baja temperatura, a estos materiales se les llama susceptores. El susceptor ideal es aquel cuyo intervalo de absorción de microondas se traslapa en un corto intervalo de temperaturas con el del material que deseamos calentar.

En aquellos experimentos donde los materiales no absorben microondas de manera apreciable desde temperatura ambiente, como es el caso de las manganitas Ni-Fe, es necesario el uso de susceptores. Se realizaron experimentos preliminares calentando en diferentes soportes las muestras de manganitas, algunos de ellos fueron, alúmina, carburo de silicio y magnesia. Sin embargo las muestras reaccionaban con los cerámicos en la superficie y éstas dejaban de ser semiconductoras, por lo que se optó por calentar las muestras directamente en una cama de grafito, que en caso de que contaminara las muestras podía removerse fácilmente mediante un tratamiento térmico.

#### **4.8 Condiciones experimentales**

El experimento de sinterización mediante microondas se realizó en un horno de microondas doméstico (Figura 9) de 1100W de potencia, modificado con la adaptación de un control de temperatura de encendido/apagado [4], este sistema permite controlar las diferencias de temperatura con un error menor al 5%. Debido al tamaño de las muestras fue necesario utilizar un material aislante y un susceptor de microondas. Las muestras se colocaron dentro de un lecho de grafito, con un termopar a 1 mm de distancia, el lecho de grafito rodeaba a la muestra de tal manera que a altas temperaturas las pérdidas por radiación se llevaran a cabo exclusivamente desde la superficie del grafito; ningún aislamiento adicional se agregó al sistema. Se seleccionó una rampa de calentamiento de 100°C/min y un tiempo de permanencia en la temperatura de sinterización de la sexta parte del experimento convencional.

150363

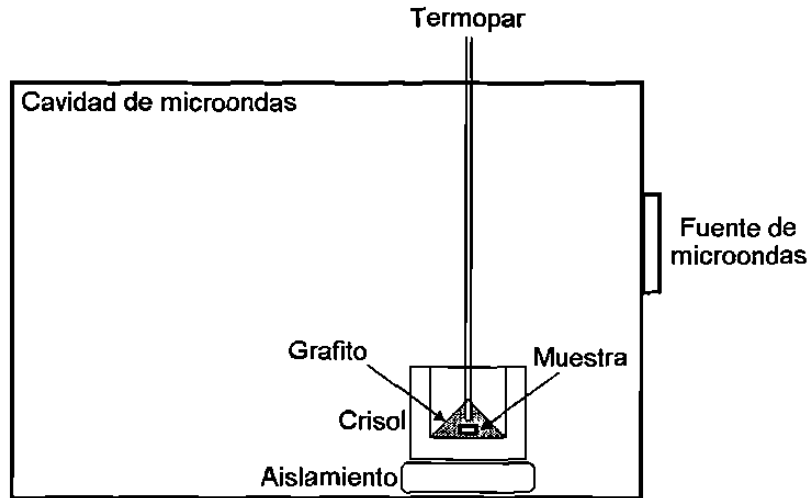


Figura 9. Cavidad de microondas para la sinterización de las muestras.

La aplicación de estas condiciones de calentamiento y permanencia a la temperatura de sinterización resultó en un ciclo térmico cuasi-libre, ya que al combinarse la entrada de energía por microondas y las pérdidas de radiación, el sistema operó al menos un 75% del tiempo de la prueba.

Además, se aseguró que el arreglo experimental de microondas permitiera sacar rápidamente las muestras una vez concluida la prueba para realizar enfriamientos rápidos a temperatura ambiente, al igual que con las muestras procesadas convencionalmente, para mantener la estructura cristalina de alta temperatura (se realizó un experimento individual por cada muestra).

#### 4.9 Caracterización después de la sinterización

Como se mencionó anteriormente, la densificación es una de las maneras más sencillas y concretas para evaluar los resultados de un proceso de sinterización. Por esto se evaluó la densidad aparente ( $\rho$ ) de las muestras sinterizadas convencionalmente y de las procesadas mediante microondas.

Después de la sinterización mediante ambos métodos se realizaron análisis de difracción de rayos X a las muestras sinterizadas, para verificar que la fase tipo espínel estuviera presente. Posteriormente se analizaron sus propiedades como materiales tipo termistor de CNT. Los parámetros de interés son la resistividad y el coeficiente B

el cual se encuentra relacionado con la energía de activación del proceso de conducción. El coeficiente B fue evaluado entre 25°C y 85°C, mientras que la resistividad se reporta a 25°C.

$$B = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4-4)$$

Para medir la resistencia eléctrica de las muestras, éstas se recubrieron en sus caras planas con electrodos de plata. Posteriormente, en un baño de aceite a temperatura constante, se midió la resistencia empleando un multímetro convencional.

Una vez que se obtuvieron las características eléctricas de las manganitas sinterizadas convencionalmente y mediante microondas, se realizaron comparaciones entre ambas para determinar la influencia del procesamiento mediante microondas sobre las propiedades finales de los materiales.

#### **4.10 Mecanismos de interacción microondas-manganitas Ni-Fe**

Es fundamental entender los mecanismos de interacción de las microondas con los materiales cerámicos semiconductores. Para el caso de las manganitas Ni-Fe del presente estudio, las propiedades dieléctricas no se han estudiado, puesto que la propiedad que siempre se ha estudiado hasta este momento es la resistencia eléctrica. Tomando en cuenta que los modelos para el calentamiento con microondas siempre se han descrito para los materiales cerámicos como un calentamiento dieléctrico, en el planteamiento se considerará que sí existen pérdidas dieléctricas.

El movimiento de las cargas se puede activar mediante un campo eléctrico, y ya que se encuentra bien establecido que las corrientes de cargas a través de las manganitas Ni-Fe producen un calentamiento por efecto Joule [22], también se consideran los efectos de calentamiento por corrientes inducidas por el campo eléctrico. Por lo que las contribuciones de calentamiento para las manganitas deberán

ser la suma de las pérdidas dieléctricas y el calentamiento Joule inducido por el campo eléctrico de las microondas. La ecuación que se propone es:

$$P_{absorbida} = P_{Joule} + P_{dieléctrico} \quad (4-5)$$

A continuación se propone una metodología experimental para validar o descartar esta ecuación. El desarrollo de la metodología formará parte de investigaciones posteriores.

#### 4.10.1 Metodología experimental propuesta

La metodología propuesta para verificar la hipótesis consiste en exponer a la manganita Ni-Fe en un campo de microondas con una magnitud de campo eléctrico conocido. A partir de la magnitud del campo eléctrico y las propiedades de resistencia eléctrica de la manganita Ni-Fe, se calculará el calor generado.

Si esta hipótesis es correcta, entonces será posible predecir el calentamiento de los materiales cerámicos semiconductores, estimando el calentamiento por efecto Joule ( $Q=I^2R$ ), y sumando dicha contribución al calor generado por pérdidas dieléctricas.

El calentamiento por efecto Joule sigue la siguiente relación:

$$Q = I^2 R \quad (4-6)$$

y el calentamiento mediante microondas es:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta E^2 \quad (4-7)$$

Algunos datos que son necesarios obtener son:

1. El valor de la resistividad de la manganita Ni-Fe.
2. La temperatura de la manganita Ni-Fe.
3. Magnitud del campo eléctrico en la manganita Ni-Fe.
4. Las constantes dieléctricas para la manganita Ni-Fe.
5. Parámetros físicos sobre las manganitas.

En las siguientes secciones se plantea cómo obtener cada uno de los parámetros necesarios para verificar si el calor generado por calentamiento Joule y el calentamiento dieléctrico son los responsables del calentamiento de las manganitas Ni-Fe al exponerlas a un campo de microondas.

#### 4.10.2 Medición de conductividad eléctrica y temperatura en guía de onda

A pesar de los problemas que existen para medir los distintos parámetros físicos en un campo de microondas, a continuación se describe un arreglo experimental que permite medir la temperatura y la resistencia de las manganitas mientras son expuestas a un campo de microondas.

El arreglo experimental consiste en una guía de onda con un modo de propagación  $TE_{10}$  con un corto circuito al final. La muestra fue colocada de manera horizontal y perpendicular al campo eléctrico (Figura 10). La característica principal del arreglo es que la onda no cambia de fase en el eje de propagación, es decir, es estacionaria. La onda estacionaria permite que se puedan introducir electrodos (o termopares), ya que el campo magnético no induce corrientes en ellos. Conectando un multímetro a los dos termopares se midieron simultáneamente la temperatura y la resistencia eléctrica. El arreglo completo se describe en [67]. La muestra además fue calentada externamente sin la aplicación de microondas, para verificar que éstas no afectan la medición de resistencia y de temperatura. Como se puede observar en la Figura 11, la función temperatura - resistencia se cumple en ambos casos, de manera que sabemos que tanto la medición de temperatura como la resistencia que arroja el arreglo experimental son correctos.

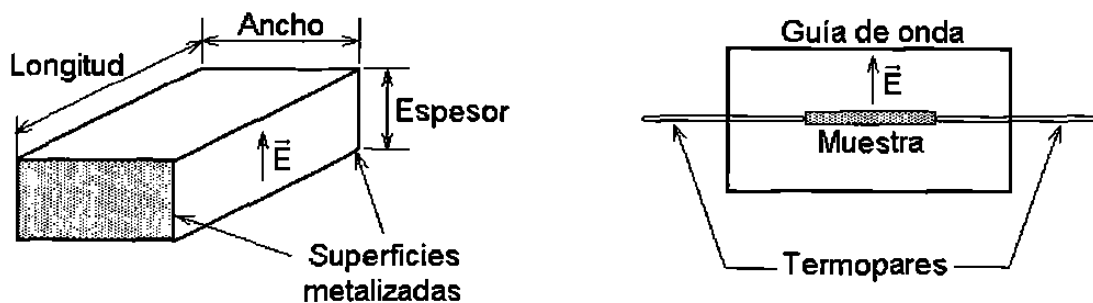


Figura 10. Arreglo experimental.

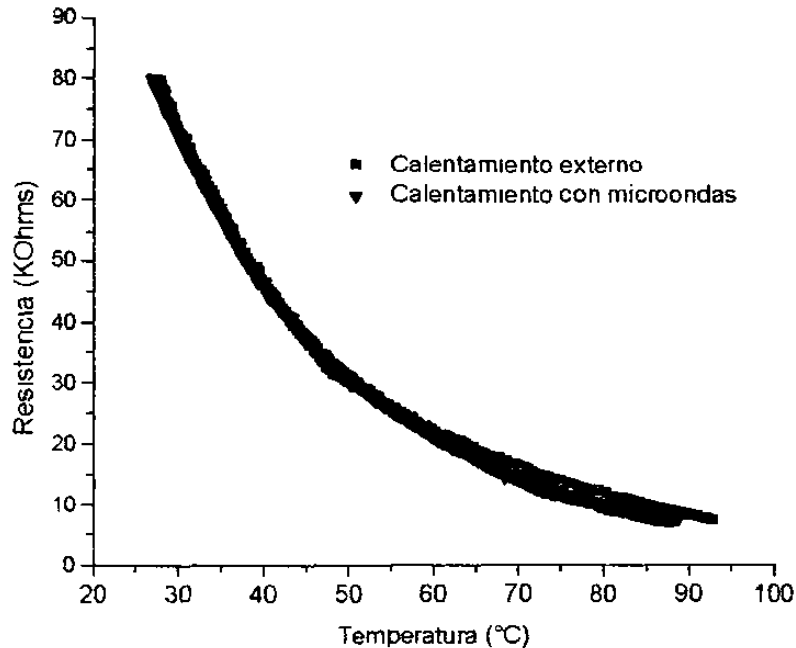


Figura 11. Comparación de la función T Vs. R en un campo de microondas y en un arreglo de calentamiento convencional.

Este arreglo experimental permite medir la temperatura de dos maneras, mediante los termopares y con la medición de resistencia eléctrica, por lo que se tiene una manera de corroborar los valores de temperatura obtenidos, ya que la función resistencia-temperatura para estos materiales no cambia. Con esto se tienen dos de las condiciones necesarias para estimar el calentamiento en un modelo combinado dieléctrico-Joule.

#### 4.10.3 Campo eléctrico en la guía de onda

La distribución completa del campo eléctrico se encuentra dada por las ecuaciones de Maxwell [2]. La magnitud del campo eléctrico se puede estimar con algunos parámetros de la guía de onda. El campo eléctrico máximo es [68]:

$$P = \left( \frac{ab\beta}{4\omega\mu} \right) (E_{y_{max}})^2 \quad (4-8)$$

Para la guía de onda WR-284 se tiene que:  $a = 0.072\text{m}$ ,  $b = 0.036\text{m}$ ,  $\beta_{10} \approx 30 \text{ rad/m}$ ,  $\omega = (2\pi) (2.45 \times 10^9)$  y  $\mu = 4\pi \times 10^{-7}$ .

#### 4.10.4 Balance de calor en estado estacionario



Si bien es cierto que se necesitan las propiedades dieléctricas de las manganitas para conocer la distribución de campo eléctrico, existe una condición que se debe cumplir: el calor generado por efecto Joule debe ser menor al calor necesario para calentar la muestra.

Hasta este punto se desconoce la cantidad de calor que la muestra absorbe de las microondas. Pero, si la potencia que la muestra absorbe de microondas se mantiene constante, eventualmente la muestra se calentará hasta un punto en donde las pérdidas de calor con el ambiente sean iguales a la entrada de potencia por las microondas. En ese momento se llegará a un estado estacionario. (Figura 12).

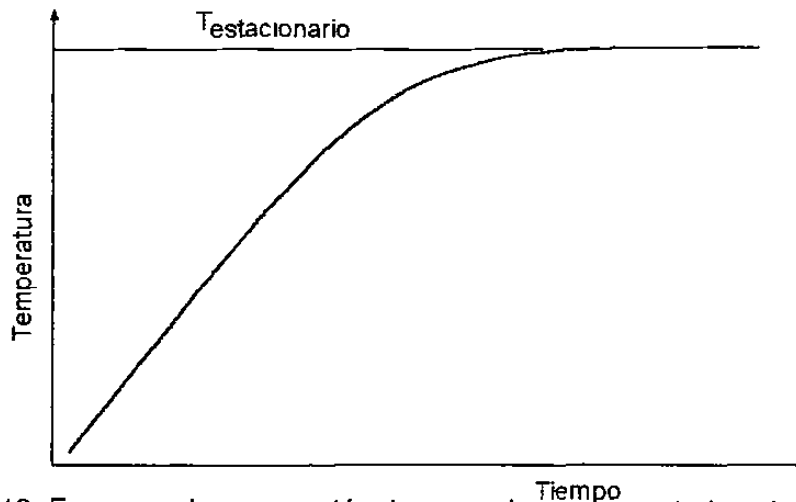


Figura 12. Esquema de proceso térmico que alcanza un estado estacionario.

En el estado estacionario existen algunas características de interés:

- A esa temperatura la entrada de calor debe ser igual a las pérdidas de calor al ambiente.
- Las pérdidas de calor que puede tener la manganita son las pérdidas por convección al ambiente, las pérdidas de conducción por el contacto con los termopares y las pérdidas por radiación.
- Al estimar las pérdidas de calor al ambiente, se conocerá la cantidad de calor que está entrando al sistema, por lo que se podrá verificar si el calor generado por efecto Joule es igual o menor al calor que pierde la muestra al ambiente.

Los puntos anteriores son suficientes para determinar las incógnitas planteadas por la Ecuación 4-5.

La metodología propuesta en los párrafos anteriores constituye la primera aproximación que se hace para tratar de describir los mecanismos físicos de absorción de microondas para un material semiconductor. Hasta este punto, tanto las bases teóricas como las experimentales para confirmar la existencia de los dos mecanismos de absorción quedan sentadas, por lo que el desarrollo de esta metodología se deja para estudios posteriores.

# Capítulo 5. Resultados y discusión

## 5.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan los resultados de la sinterización de manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía para la obtención de cerámicos con aplicaciones como termistores de coeficiente negativo de temperatura (CNT).

Durante el proceso de obtención de los cerámicos fue indispensable la utilización de un método químico para la obtención de precursores con estequiometrías específicas, de los cuales se obtuvieron óxidos que conservaron tales proporciones. La sinterización de los óxidos se llevo a cabo mediante dos procesos distintos, la sinterización convencional y aplicando microondas como fuente de energía. Además de evaluar la factibilidad de la sinterización mediante microondas, un aspecto crucial de este trabajo es aportar información sobre los mecanismos de absorción de microondas y los fenómenos aparentemente únicos que se pueden presentar dentro de un campo electromagnético de 2.45 GHz. Es por ésto que se analizaron las características eléctricas de los materiales obtenidos mediante microondas y los obtenidos convencionalmente para verificar que ambos fueran cerámicos con aplicaciones como termistores CNT. Además la homogeneidad microestructural y química de los materiales durante la exposición a las microondas es un caso poco estudiado, por lo que se observaron cuidadosamente las rutas que tomaron la sinterización convencional y mediante microondas.

## 5.2 Síntesis de oxalatos

Como se mencionó en el capítulo anterior, para evitar los efectos que podían causar las heterogeneidades en el sistema durante la sinterización de las manganitas, era necesario hacer una síntesis de los óxidos precursores mediante la vía química. Mediante coprecipitación se produjo un precursor cuya estequiometría debe ser aproximada a la deseada. Posteriormente se caracterizaron los productos de la coprecipitación para verificar que se tratara de un oxalato. Además se determinaron las

condiciones en las cuales se puede obtener un óxido con estructura tipo espinel. A continuación se muestran los resultados de la caracterización termogravimétrica, de difracción de rayos X y del análisis del tamaño de partícula.

### 5.3 Análisis químico mediante inducción de plasma

Los productos de la coprecipitación se analizaron mediante espectroscopía por inducción de plasma para determinar las cantidades de las diferentes especies atómicas presentes en las muestras, los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados del análisis químico mediante espectroscopía por inducción de plasma.

Composición	Fe (mol)	Ni (mol)	Mn (mol)	Estequiometría propuesta	Estequiometría obtenida
C1	0	0.6	2.4	$\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{2.3}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$
C2	0.22	0.67	2.11	$\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{2.1}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{0.22}\text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{2.11}\text{O}_4$
C3	0.44	0.64	1.92	$\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{0.44}\text{Ni}_{0.64}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$
C4	0.7	0.62	1.68	$\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.62}\text{Mn}_{1.68}\text{O}_4$

Las diferencias entre las estequiometrías propuestas y las obtenidas se deben a que la formación de los oxalatos en la solución acuosa depende de las concentraciones locales de las sales, aún y cuando existe una agitación vigorosa, existen partes de la solución que no logran reaccionar, además la termodinámica indica que la reacción se detendrá en el momento en que la actividad de las especies (no la concentración) dentro de los oxalatos sea la misma que en la solución a partir de la cual precipitan, por lo que no es posible hacer reaccionar toda la solución.

### 5.4 Análisis termogravimétrico

Además de verificar los contenidos de las especies catiónicas dentro de los productos de coprecipitación, hay que verificar que efectivamente se traten de oxalatos, para esto fue necesario hacer la descomposición de los productos de coprecipitación en una termobalanza para efectuar un análisis termogravimétrico.

Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en las Figuras 13-16. Con el propósito de identificar las pérdidas de peso, se graficaron las derivadas del cambio de peso con respecto al tiempo. Los picos (invertidos) en la derivada indican la temperatura donde ocurre la máxima rapidez de descomposición. En la Figura 13 se puede apreciar claramente tres picos, que corresponden a tres reacciones.

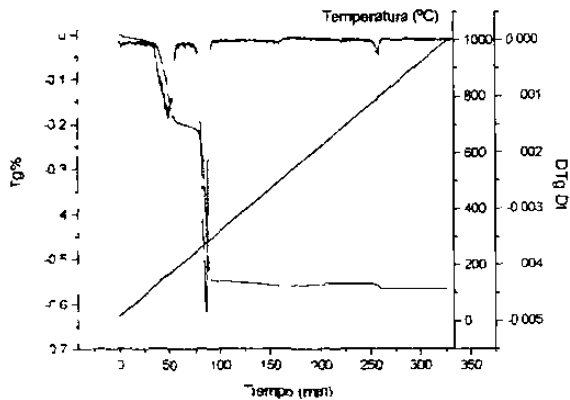


Figura 13. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ ).

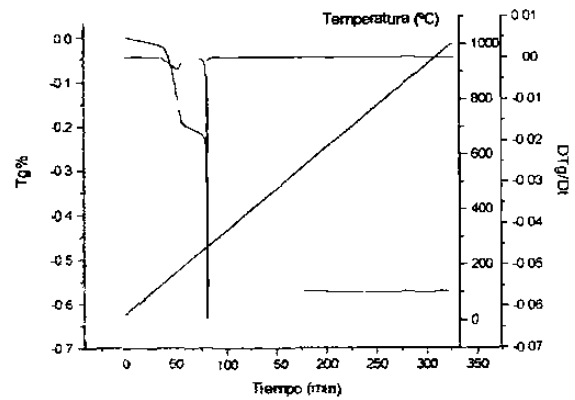


Figura 14. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).

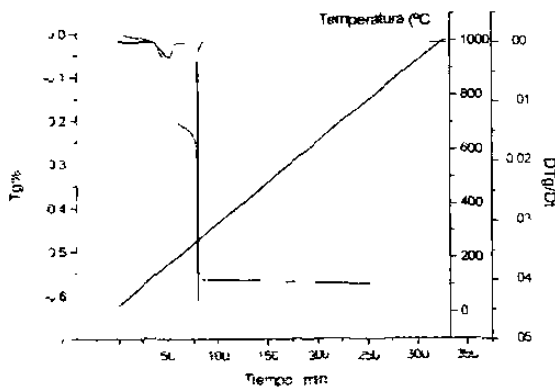


Figura 15. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).

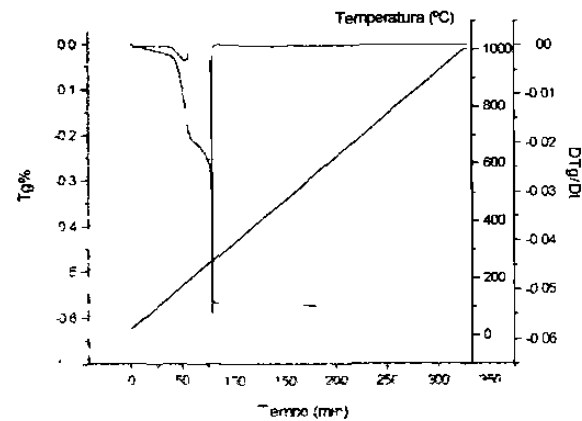


Figura 16. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).

Los resultados de los análisis termogravimétricos indican que existen tres temperaturas ante las cuales existen cambios de masa. De acuerdo a Battault [20], las pérdidas de masa corresponden a la pérdida de agua química, la descomposición de  $CO/CO_2$  y la transformación de la estructura a espinel que presenta una pérdida de

oxígeno. Las pérdidas de peso asociadas a estas transformaciones se encuentran descritas en la Tabla 12.

Tabla 12. Pérdidas de peso asociadas a la descomposición de los oxalatos Ni-Fe.

Reacción propuesta	Intervalo de temperaturas (°C)
$(Mn, Fe, Ni)_1C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow (Mn, Fe, Ni)_1C_2O_4 + 2H_2O$	100-255
$2(Mn, Fe, Ni)_1C_2O_4 \rightarrow (Mn, Fe, Ni)_2O_3 + 3CO + CO_2$	255-350
$3(Mn, Fe, Ni)_2O_3 \rightarrow 2(Mn, Fe, Ni)_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	600-800

Las pérdidas de peso observadas para las distintas composiciones son las siguientes (Tabla 13):

Tabla 13. Pérdidas de peso para las distintas composiciones de oxalatos. La pérdida teórica calculada se encuentra entre paréntesis.

Reacción	Pérdida real en peso %			
	(pérdida teórica %)			
Composición	$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$
Pérdida de agua	21.37 (20.04)	21.66 (20.03)	23.59 (20.02)	25.09 (20.03)
Evolución de CO/CO <sub>2</sub>	33.28 (35.68)	34.73 (35.58)	32.69 (35.57)	31.55 (35.56)
Reducción a espinel	1.9817 (1.48)	1.02 (1.48)	1.07 (1.48)	0.94 (1.48)

Las pérdidas de peso en el análisis termogravimétrico concuerdan con las reportadas para los oxalatos de Ni-Fe por Battault [20], por lo que se verifica de esta manera que los productos de la coprecipitación son oxalatos del sistema Mn-Ni-Fe.

## 5.5 Análisis morfológico de los oxalatos

Algunas de las características más importantes de los métodos químicos son la distribución estrecha del tamaño de partícula y la homogeneidad morfológica. Para verificar estos dos aspectos se realizaron análisis de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido a los oxalatos producidos mediante coprecipitación química.

Un análisis de la distribución del tamaño de partícula muestra una distribución, en donde la mayoría de las partículas se encuentran entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  para todas las composiciones (Figura 17).

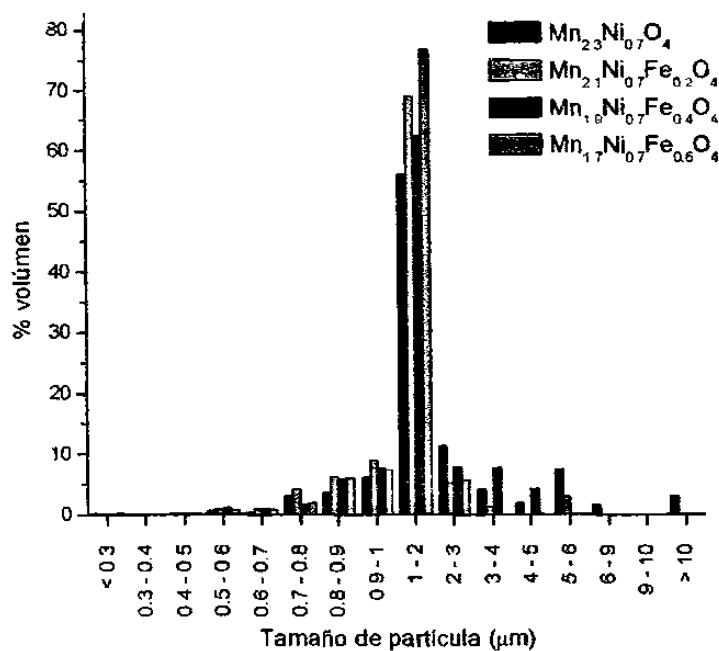


Figura 17. Distribución del tamaño de partícula para los oxalatos sintetizados mediante coprecipitación química.

De estos resultados se puede observar la estrecha distribución de partícula para los oxalatos de todas las composiciones, que se deriva del método de procesamiento mediante coprecipitación química. La mayoría de las partículas se encuentran en el intervalo de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas que aparecen de tamaños mayores a 10  $\mu\text{m}$  corresponden a aglomerados de partículas. Mediante una observación por

microscopio electrónico de barrido (MEB) se puede tener una visión clara de esta dispersión tan cerrada (Figuras 18-21).

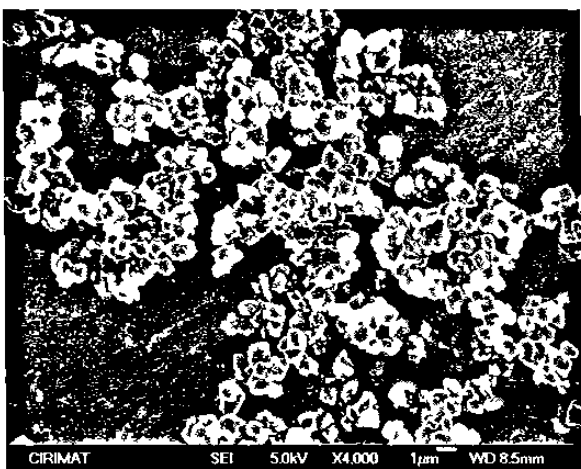


Figura 18. Micrografía de MEB para los oxalatos  $(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4})\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{H}_2\text{O}$ .

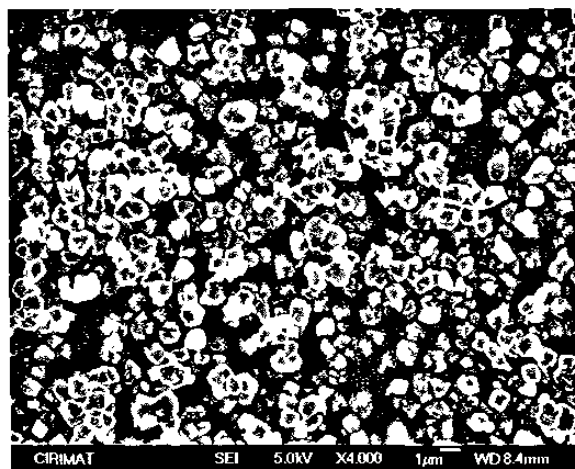


Figura 19. Micrografía de MEB para los oxalatos  $(\text{Fe}_{0.22}\text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{2.11})\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{H}_2\text{O}$ .

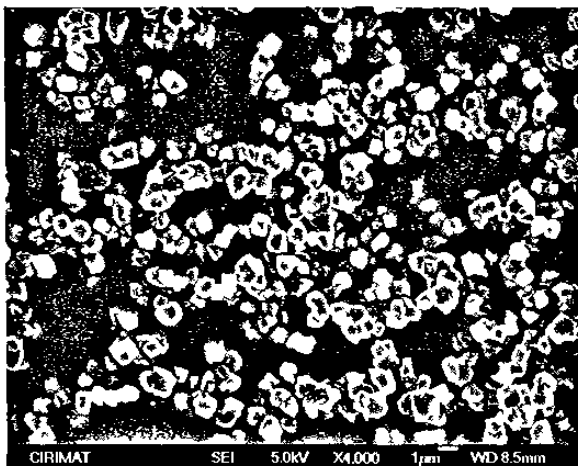


Figura 20. Micrografía de MEB para los oxalatos  $(\text{Fe}_{0.44}\text{Ni}_{0.64}\text{Mn}_{1.92})\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{H}_2\text{O}$ .

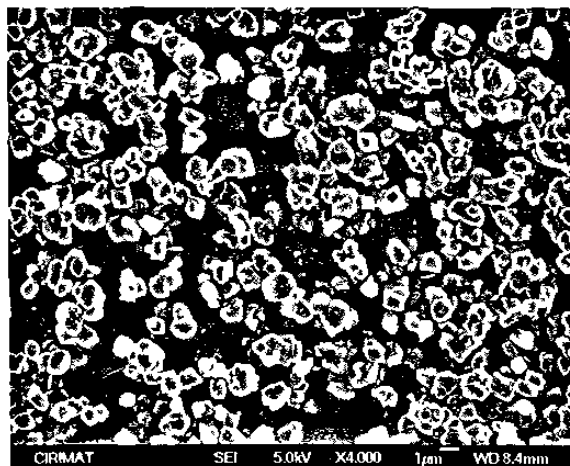


Figura 21. Micrografía de MEB para los oxalatos  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.62}\text{Mn}_{1.68})\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 5.6 Calcinación de los oxalatos

El objetivo de la descomposición o calcinación es eliminar los componentes de agua y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  presentes en los oxalatos y transformar éstos en cristales con una estructura de tipo espinel. De los resultados del análisis termogravimétrico se sabe que una temperatura de alrededor de  $800^\circ\text{C}$  es suficiente para descomponer los oxalatos, sin embargo como no se observa de manera clara para todas las composiciones la



transformación a espinel, se utilizó una temperatura más alta para asegurar la transformación completa. Además, se tomó en cuenta el trabajo realizado por Battault [20] y el ciclo térmico aplicado para descomponer los oxalatos se muestra en la Figura 22.

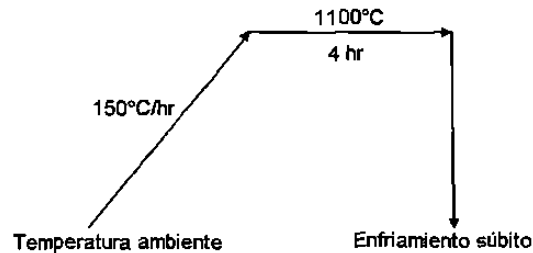


Figura 22. Ciclo térmico de descomposición de oxalatos.

Al final del ciclo térmico se realizó un enfriamiento brusco a temperatura ambiente, esto con la idea de retener la estructura de alta temperatura y evitar la transformación de espinel cúbico a tetragonal.

Una vez que se calcinaron los oxalatos para obtener óxidos, se realizaron distintos análisis para corroborar que se trataran de óxidos con estructura espinel, ya que de otra manera no es posible que se presente el fenómeno de semiconducción propio para estos materiales. Además se evaluaron algunas características morfológicas mediante análisis BET (Brunauer, Emmett, y Teller) y microscopía electrónica de barrido.

### 5.7 Difracción de rayos X de los óxidos

Mediante difracción de rayos X se verificó que se tuvieron los óxidos con la estructura espinel. En la Figura 23 se muestran los resultados de la difracción de rayos X, en donde se puede apreciar que las únicas fases presentes son el espinel cúbico y el óxido de níquel.

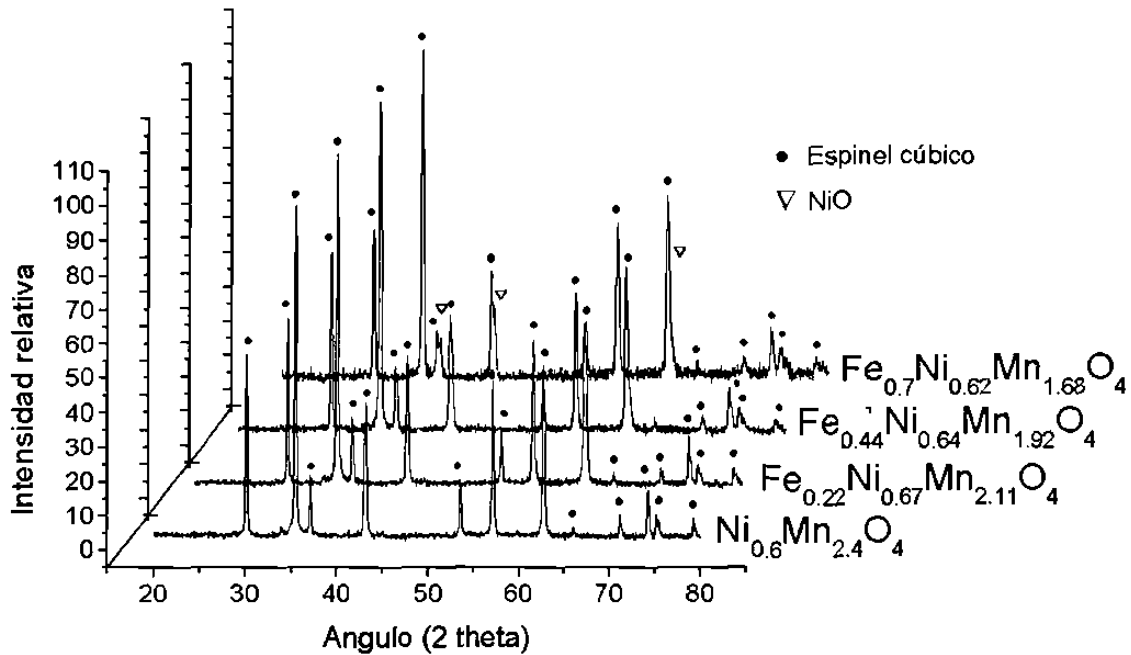


Figura 23. Resultados de difracción de rayos X para los óxidos descompuestos.

Las fases presentes para cada composición analizada se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados del análisis de fases para los oxalatos calcinados.

Composición	Fases presentes	Patrón de difracción (PDF)*	Parámetro de red de la fase espinel
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	Espinel cúbico	84-0582	8.419
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	Espinel cúbico	84-0582	8.463
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	Espinel cúbico	84-0582	8.388
$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$	Espinel cúbico + NiO	84-0582 + 78-0643	8.381

\*PDF (Powder Diffraction File)

Si analizamos el diagrama de fases propuesto por Wickham (Figura 3) se puede observar que a pesar de la presencia de Fe en las composiciones, el diagrama predice la fase NiO en la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ .

## 5.8 Análisis de área superficial para los óxidos

El análisis de área superficial se efectuó por el método BET de adsorción/de-adsorción de nitrógeno. Los resultados se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados del análisis de área superficial para los óxidos después de la calcinación.

Composición	Área específica (m <sup>2</sup> /gr)
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	0.27
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	0.37
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	0.66
$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$	0.97

La composición tiene una influencia en la superficie específica, conforme se incrementa el contenido de Fe, el área específica aumenta. Esto es un efecto residual del tamaño inicial de los oxalatos. En la Figura 17 se puede observar que el tamaño de partícula se encuentra alrededor de 1  $\mu$ m, sin embargo la distribución tiene un sesgo que se desplaza hacia tamaños más pequeños conforme aumenta el contenido de Fe (Figura 24). De tal manera que el volumen total ocupado por las partículas por debajo de 2  $\mu$ m es mayor para la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ . Esta ligera variación en la distribución de tamaño de partícula se manifiesta claramente en los resultados del análisis superficial.

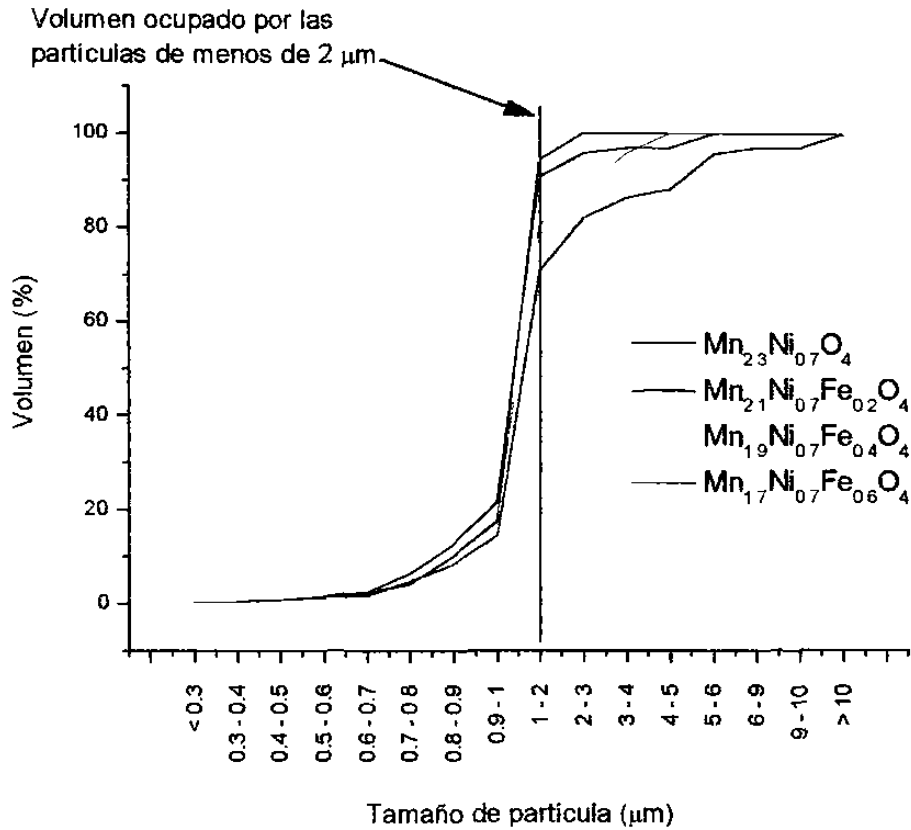


Figura 24. Suma del volumen ocupado por las partículas de oxalatos, de menor a mayor tamaño.

Esta diferencia en la distribución de partículas provocó que durante el ciclo de calcinación se sinterizaran parcialmente las partículas, formando aglomerados. Los aglomerados se pueden observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figuras 25-28).

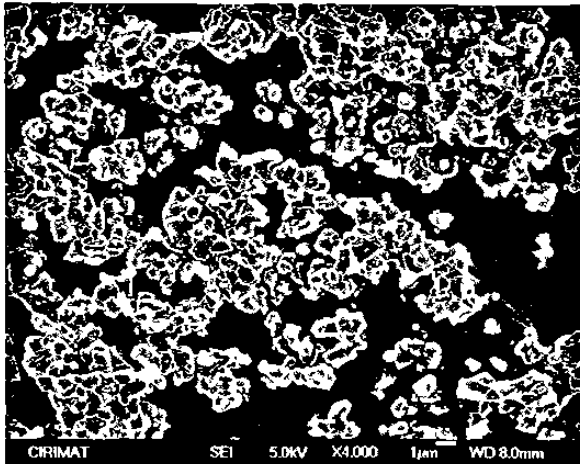


Figura 25. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados  $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$

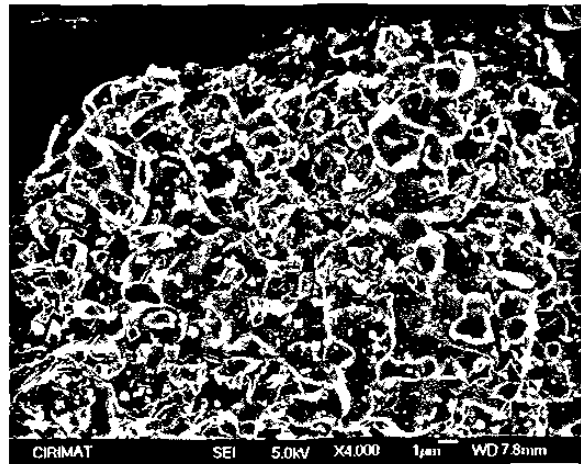


Figura 26. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados  $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$

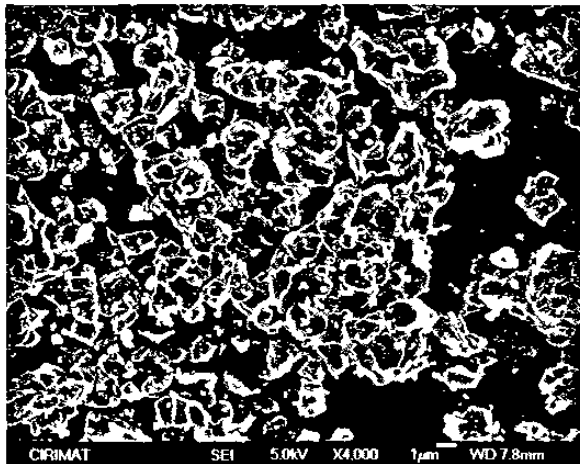


Figura 27. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados  $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$

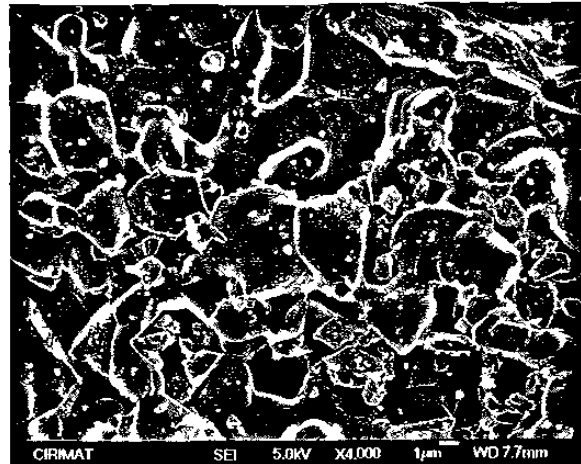


Figura 28. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$

Es de esperar que conforme aumenta el área específica de las partículas de óxidos, la sinterización se facilita. Por lo tanto, conforme el contenido de Fe aumenta, la rapidez de sinterización debe aumentar.

### 5.9 Análisis dilatométrico

Los resultados del análisis dilatométrico se muestran en las Figuras 29-32. Las gráficas consisten de tres variables graficadas contra el tiempo: la temperatura, el cambio en longitud y la derivada del cambio de longitud con el tiempo. Se observa que hay una temperatura en la cual la tasa de cambio de dimensiones es mínima, en este punto se dice que la rapidez de sinterización es máxima.

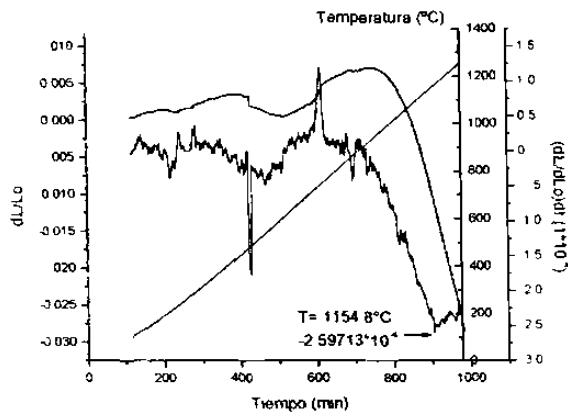


Figura 29. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ ).

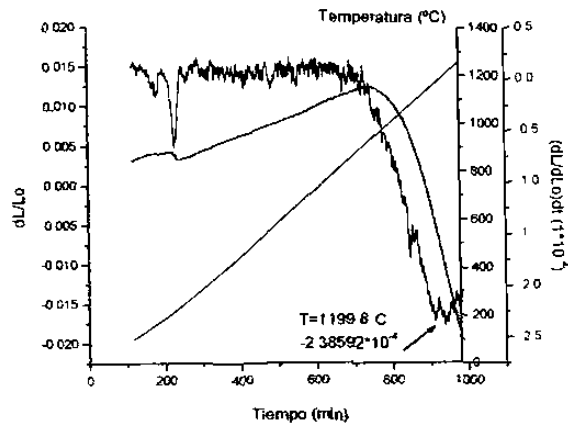


Figura 30. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).

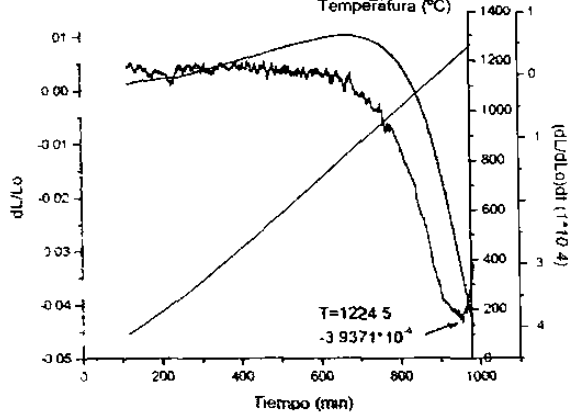


Figura 31. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).

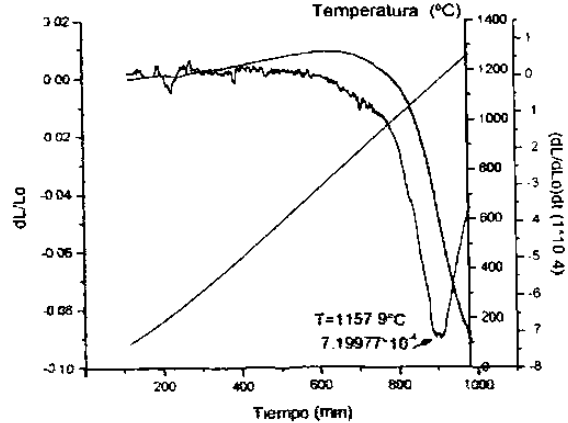


Figura 32. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).

El mínimo en la derivada de la contracción lineal contra el tiempo corresponde al ritmo de contracción (valor negativo). Los datos para cada composición se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados del análisis dilatométrico.

Composición	Temperatura (°C) con mayor tasa de contracción	Tasa de contracción (dL/Lo)/dt
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	1154.8	$2.59 \cdot 10^{-4}$
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	1199.8	$2.38 \cdot 10^{-4}$
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	1224.5	$3.93 \cdot 10^{-4}$
$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$	1157.9	$7.19 \cdot 10^{-4}$

Conforme se pudo observar en los resultados para área específica de los óxidos, la sinterización avanza más rápido conforme el área específica aumenta. Además la temperatura necesaria para activar el proceso disminuye. Estos valores servirán para establecer las condiciones de sinterización.

### 5.10 Condiciones de sinterización

La sinterización de los óxidos es la parte central del presente trabajo, hasta este punto se han obtenido óxidos con la estequiometría deseada y con una distribución de partícula estrecha. Además, se ha logrado variar el contenido de Fe en tres de los sistemas cerámicos estudiados con el objetivo de observar alguna contribución de esta especie atómica al proceso de sinterización mediante microondas. La siguiente etapa consiste en determinar las condiciones en las que los óxidos se deben sinterizar.

Considerando los resultados del análisis dilatométrico para las distintas composiciones que se presentaron en la Tabla 16, se determinaron las condiciones de sinterización. La temperatura en donde la contracción lineal de las muestras es mayor se encuentra entre 1155°C y 1224°C, tomando esto en cuenta y el trabajo realizado por Battault [20] se seleccionó una temperatura de sinterización de 1170°C, con la ruta de calentamiento de sinterización convencional mostrada en la Figura 33.

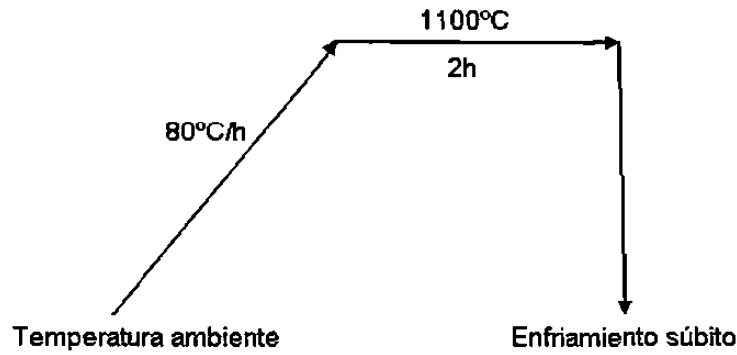


Figura 33. Ruta de sinterización convencional.

De acuerdo con lo planteado en el capítulo anterior, la sinterización de las muestras mediante microondas se efectuó modificando drásticamente el ciclo térmico seleccionado para el proceso convencional. Ya que el ciclo térmico de calentamiento por microondas será cuasi-libre, el ciclo térmico de microondas sería el que se muestra en la Figura 34.

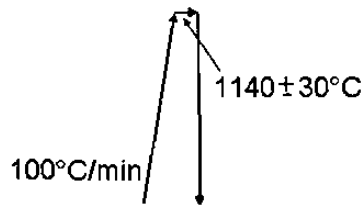


Figura 34. Ciclo térmico para la sinterización de las muestras mediante microondas.

Un esquema de la comparación de los ciclos térmicos para la sinterización en el horno convencional y el horno de microondas se muestra en la Figura 35.

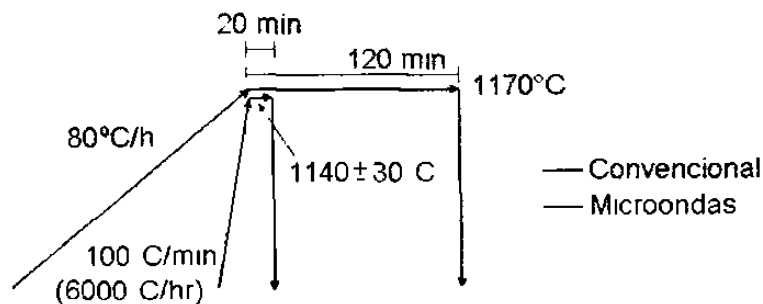


Figura 35. Comparación entre los ciclos térmicos para las sinterización de las muestras.



### 5.11 Resultados de la sinterización convencional y mediante microondas

En la Figura 36 se presentan los resultados de la medición de densidad aparente para las muestras antes de sinterizarlas, y después de sinterizarlas tanto convencionalmente como con microondas. Cada muestra representa un punto en la gráfica. Los valores de densidad en verde corresponden a la densidad aparente antes de sinterizar las muestras.

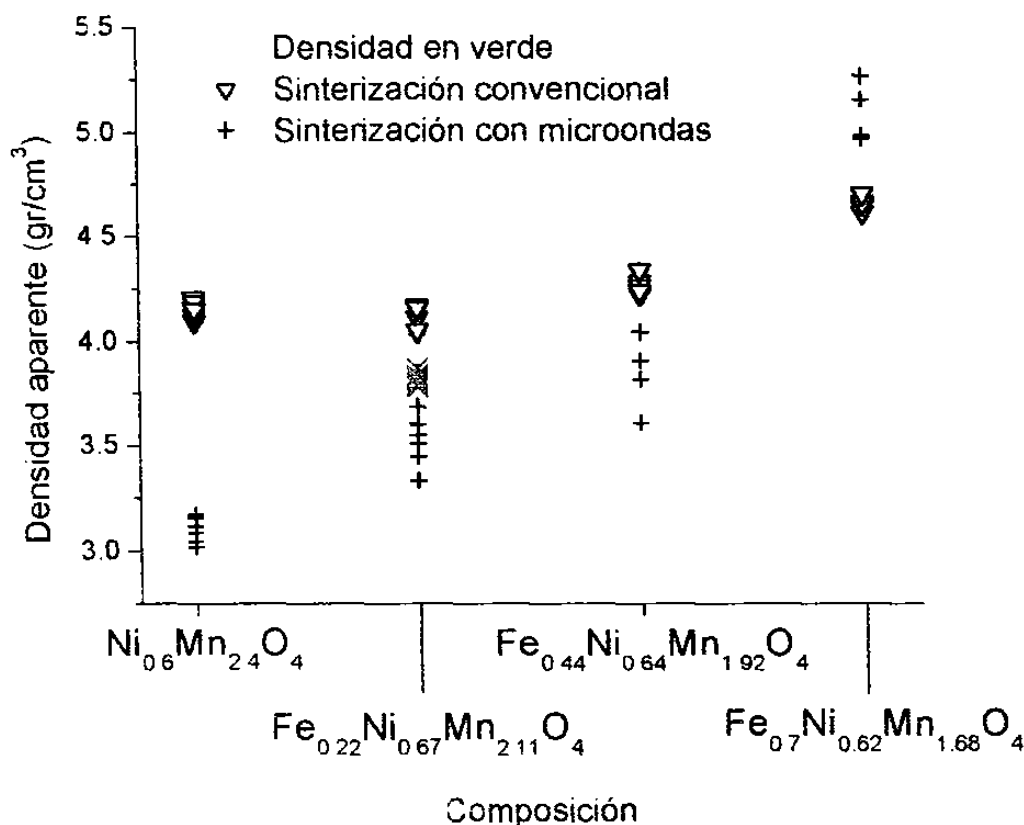


Figura 36. Resultados de sinterización para las muestras (antes de re-oxidación).

Las muestras para ambos procesos se sinterizaron a tal grado que fue posible su manipulación para su peso y medición, además para ambos procesos el incrementar el contenido de Fe en la manganita incrementa el grado de sinterización final obtenido. Los resultados, en resumen, muestran que fue posible la sinterización de las manganitas Ni-Fe mediante microondas.

Al realizar un análisis de rayos X, se encontró que la estructura de las manganitas Ni-Fe sinterizadas mediante microondas se había modificado. La presencia del grafito como suscepter de microondas en el sistema, generó una atmósfera reductora que modificó las muestras. La reducción fue confirmada, ya que se encontraron níquel y una estructura de óxido de hierro (FeO) (solución de (Fe,Mn)O). En la Figura 37 se muestra el difractograma para una muestra de la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  sinterizada mediante microondas (reducida).

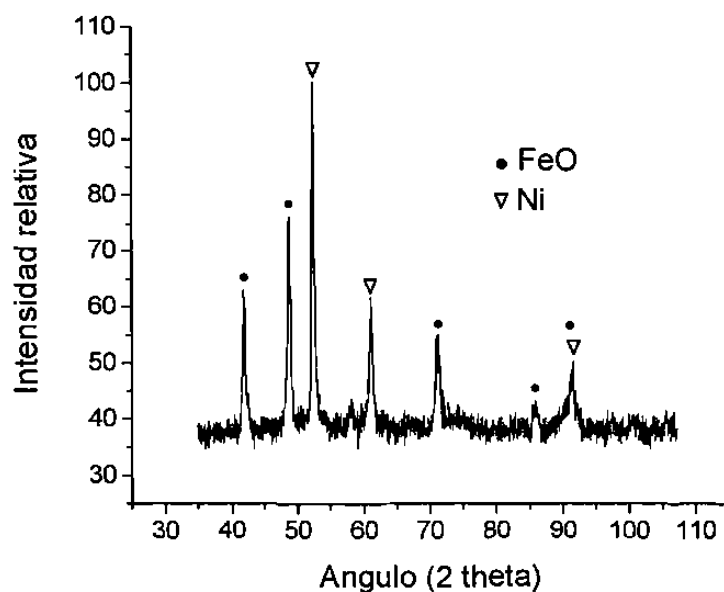


Figura 37. Difracción de rayos X de la muestra  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  sinterizada mediante microondas.

En cambio, las muestras sinterizadas convencionalmente no experimentaron ninguna modificación en su estructura cristalina (no había grafito en el sistema) y la estructura que presentaron es de tipo espinel cúbico. En la Figura 38 se muestra un difractograma para cada composición analizada.

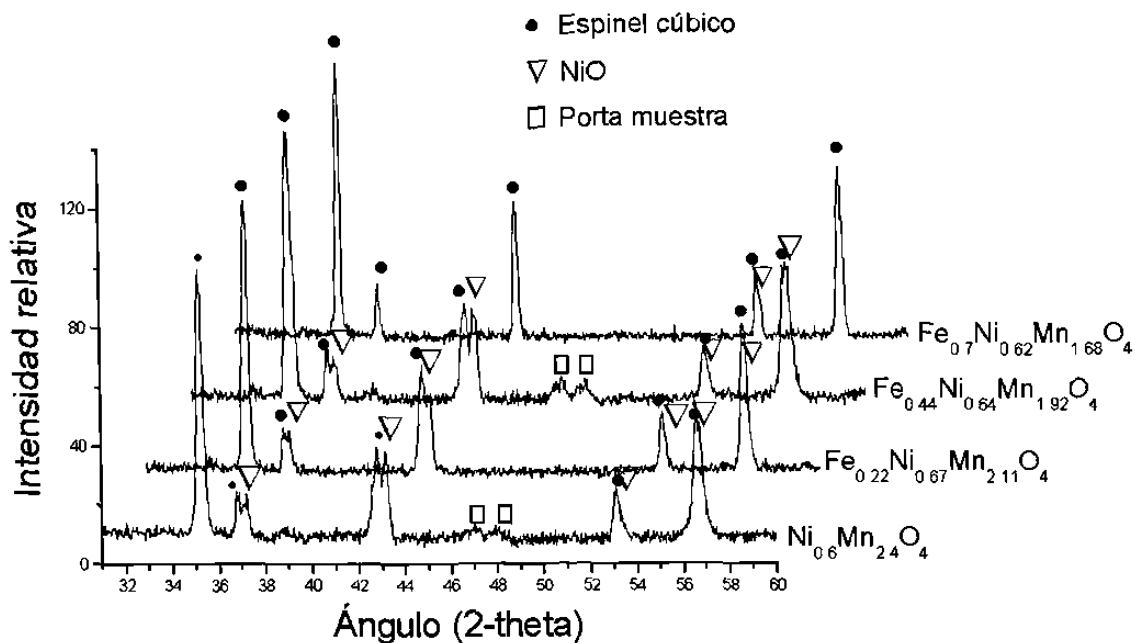
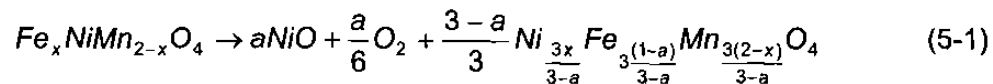


Figura 38. Resultados de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas convencionalmente.

Las fases presentes son espinel cúbico y óxido de níquel, que se descompuso durante la sinterización de acuerdo con la reacción siguiente [26].



La ruta propuesta involucra la comparación entre los materiales sinterizados convencionalmente y mediante microondas, pero los materiales deben tener la misma estructura para compararlos. Después de haber reducido las muestras sinterizadas mediante microondas, una posibilidad es re-oxidarlas.

Un proceso de re-oxidación para las muestras sinterizadas debe cumplir ciertas características, se tiene que re-oxidar completamente la fase (Fe,Mn)O, la estructura final debe ser de tipo espinel y evitar una sinterización agregada. La fase espinel es termodinámicamente estable a partir de los 710°C [27], y el primer paso fue determinar si era posible re-oxidar las muestras sinterizadas mediante microondas. Para esto, se realizó un análisis termogravimétrico en aire. Los cerámicos sinterizados se molieron y los polvos se calentaron hasta 900°C durante 100 horas.

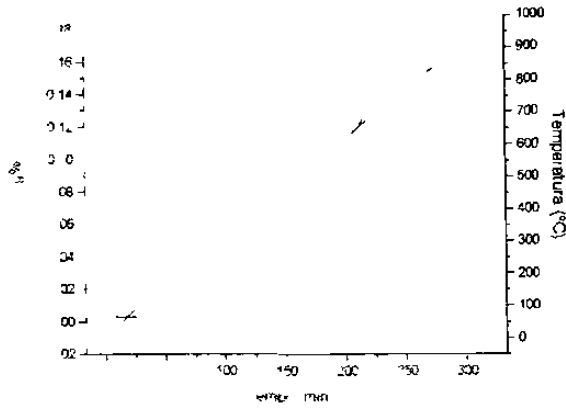


Figura 39. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire ( $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).

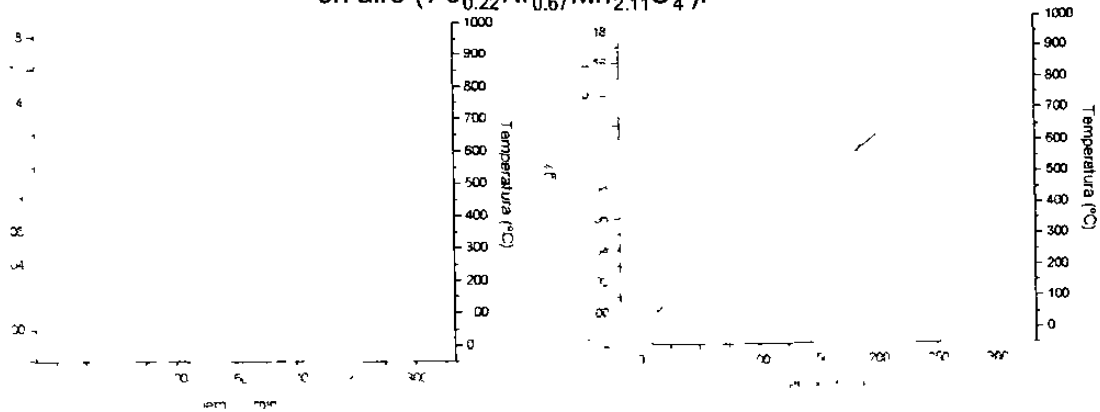


Figura 40. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).

Figura 41. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).

De los resultados de los análisis termogravimétricos (Figuras 39-41) se puede observar que la re-oxidación de las muestras es posible en aire y las temperaturas para que se lleve completamente la re-oxidación se encuentran entre 800°C y 1000°C.

Las ganancias de peso después de un tratamiento de re-oxidación se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Ganancia de peso durante la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas.

Composición	Ganancia de peso máximo (%)
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	0.17
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	0.1689
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	0.17
$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$	0.2

Si se deriva la curva de la pérdida de peso contra el tiempo, se puede observar que la re-oxidación no es un proceso continuo, sino que hay cambios en la rapidez de oxidación. En la Figura 42 se muestra la primera derivada (línea azul) de la pérdida de peso contra el tiempo para la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ .

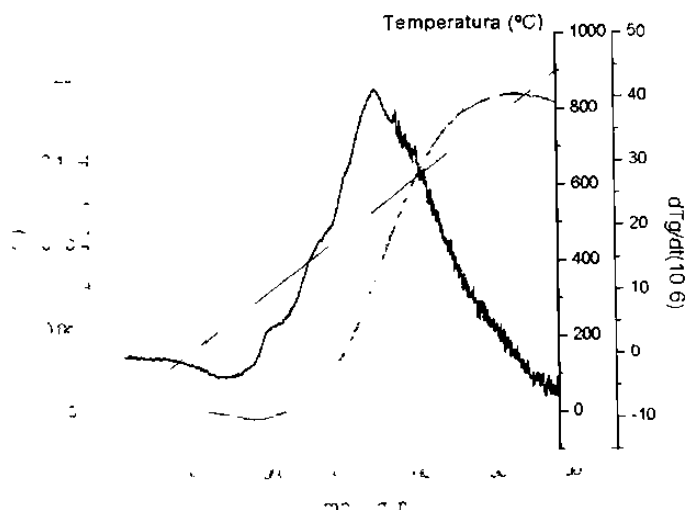


Figura 42. Derivada de la pérdida de peso contra el tiempo durante la re-oxidación de una muestra sinterizada en microondas ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).

En la Figura 42 se puede observar que la re-oxidación se efectúa con tres niveles de rapidez definidas. En trabajos anteriores se ha demostrado que las manganitas pueden descomponerse (reducirse) en distintos compuestos a temperaturas específicas [69, 70], por lo que es de esperarse que la reacción inversa también ocurra a temperaturas específicas.

Durante la sinterización de las manganitas, los óxidos se redujeron para formar dos fases, la ferrita ((Fe,Mn)O) y el níquel. De los resultados obtenidos mediante la re-oxidación de las muestras se pueden proponer tres reacciones que pudieron ocurrir durante la sinterización con microondas (Tabla 18). Estas mismas reacciones tienen que ocurrir en sentido inverso durante la re-oxidación de las muestras, lo cual se puede observar en la Figura 42.

Tabla 18. Etapas de reducción propuestas para las manganitas ( $Fe_xNi_{0.7}Mn_{2.3-x}O_4$ ,  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) durante la sinterización con microondas.

Etapa	Reacción
1	$NiO \rightarrow Ni + \frac{1}{2}O_2$
2	$Fe_3O_4 \rightarrow 3FeO + \frac{1}{2}O_2$
3	$Mn_3O_4 \rightarrow 3MnO + \frac{1}{2}O_2$

Durante la sinterización mediante microondas, estas reacciones de reducción ocurren debido a que el grafito se encuentra presente en el sistema. Durante el calentamiento del grafito, éste se combina con el oxígeno del aire para formar una atmósfera de CO/CO<sub>2</sub>, de acuerdo con la siguiente reacción:

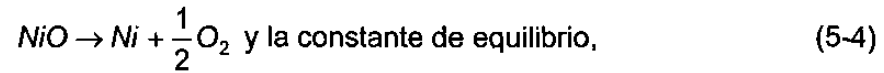


lo que disminuye la presión parcial de oxígeno en la región cercana con la muestra como lo describe la constante de equilibrio (5-3) para la reacción arriba mencionada.

$$k = \frac{[P_{CO_2}][P_{CO}]^2}{[a_c]^3[P_{O_2}]^2} \quad (5-3)$$

Para que las reacciones se lleven a cabo, la presión parcial de oxígeno tiene que disminuir lo suficiente para que ocurra una reducción. La reacción que se llevó a cabo en el proceso de sinterización de las manganitas Ni-Fe fue una reducción, puesto que las fases que se encontraron corresponden a las especies reducidas de las manganitas Ni-Fe. Por lo tanto, para las reacciones de reducción, las constantes de equilibrio de la reacción del grafito con el aire y la reducción de las especies presente en las

manganitas, se encuentran unidas por la presión parcial de oxígeno. La reducción del óxido de níquel ocurre, al igual que para las demás especies, de la siguiente manera:



$$k = \frac{[a_{\text{Ni}}]^2 [P_{\text{O}_2}]^2}{[a_{\text{NiO}}]^2} \quad (5-5)$$

en todos casos la presión parcial de oxígeno es la que indica la factibilidad de la reacción.

La incógnita para resolver estos sistemas es la presión parcial de oxígeno. Si tomamos en cuenta los resultados de difracción sabemos que las especies reducidas son el (Fe,Mn)O y el Ni. Para que esto ocurra, de acuerdo con los estudios realizados por Franke [71], la reducción de la solución sólida (Fe,Mn)O se rige de acuerdo al diagrama de fases que muestra en la Figura 43. En el diagrama se encuentran descritas las presiones parciales de oxígeno a las cuales son termodinámicamente estables las distintas fases de (Fe,Mn)O con distintos grados de oxidación.

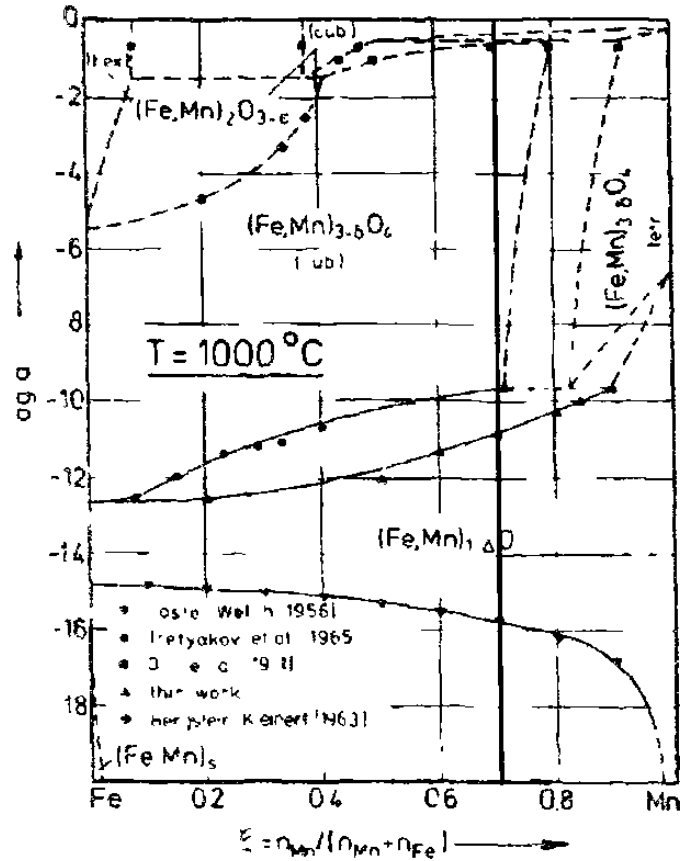


Figura 43. Diagrama de fases termodinámico para el (Fe,Mn)O [71].

En el diagrama (Figura 43) se encuentra marcada la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  ( $\xi=0.709$ ), de la cual se sabe que el níquel se encuentra reducido, por lo que debe salir de la solución de (Fe,Mn)O. Esto demuestra que la presión parcial de oxígeno debió encontrarse en algún momento por debajo de  $10^{-11}$  atm.

De acuerdo con el diagrama de Ellingham [72] (Figura 44), una presión parcial de oxígeno de  $10^{-11}$  atm a la temperatura de  $1100^{\circ}C$  produce las reacciones propuestas en la Tabla 18, en la dirección de reducción.



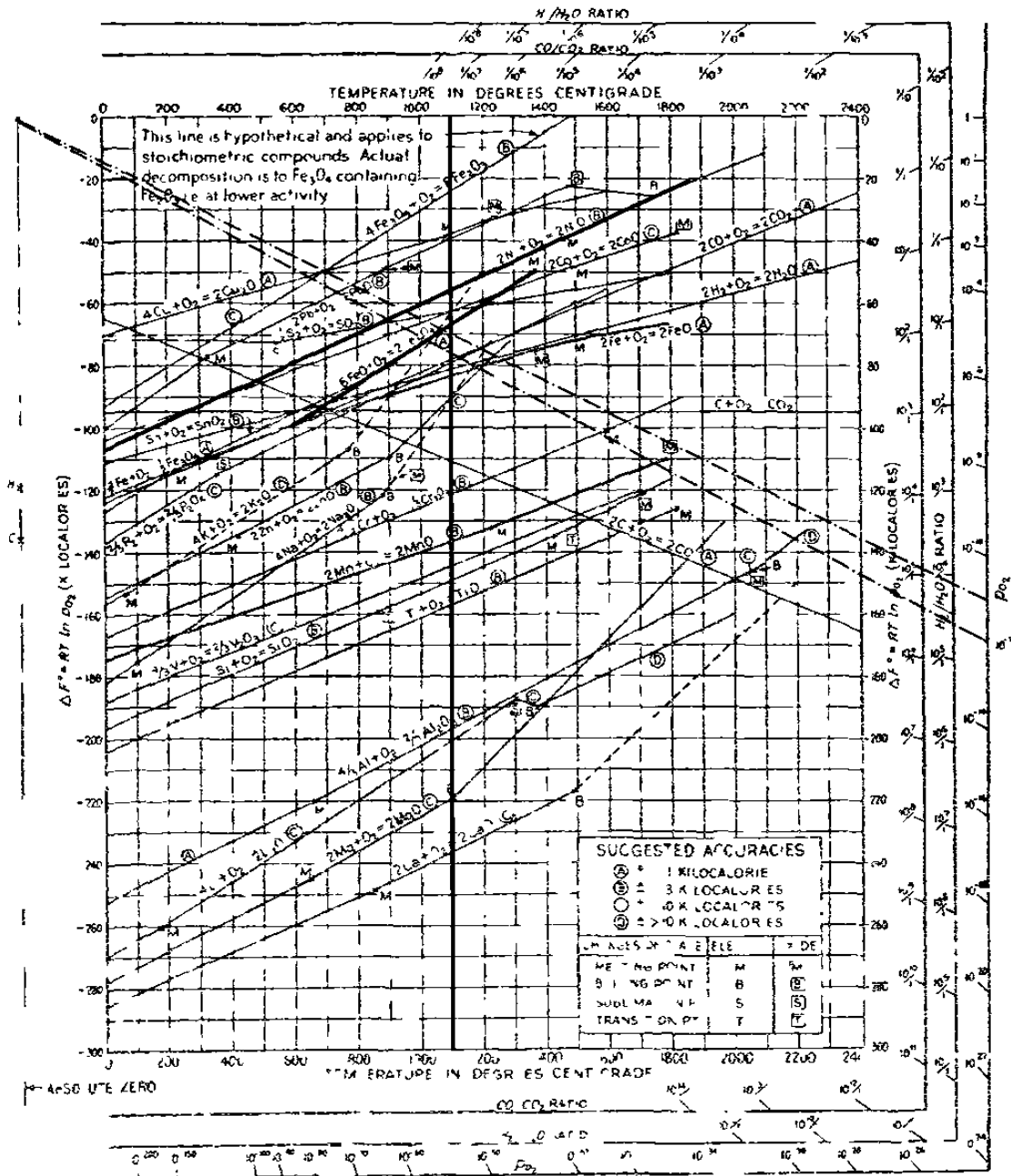


Figura 44. Diagrama de Ellingham [72].

En el diagrama de Ellingham (Figura 44) las líneas de color azul punteadas corresponden a las condiciones que se pueden inferir del diagrama de Falke (Figura 43). En el caso de que la presión parcial de oxígeno propuesta de  $1 \times 10^{-11}$  atm sea menor, es decir  $1 \times 10^{-12}$  atm, las condiciones termodinámicas se siguen cumpliendo (rojo). A una presión parcial de oxígeno mayor a  $1 \times 10^{-11}$  atm, de acuerdo al diagrama

de Ellingham (Figura 44) y al del Falke (Figura 43), la transformación de  $\text{FeO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$  se invertirá de sentido.

### **5.12 Re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas**

Las densidades finales de los experimentos de sinterización de manganitas para los diferentes contenidos de hierro se muestran en la Figura 36. Estos resultados indican que es posible sinterizar las muestras aún cuando se reduzcan en el proceso. Sin embargo, las propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas con microondas no son las de un material termistor con coeficiente negativo de temperatura (CNT), ya que no poseen la estructura tipo espinel. Con el objetivo de analizar las propiedades eléctricas de las manganitas Ni-Fe sinterizadas con microondas, éstas se re-oxidaron. El proceso de re-oxidación involucra el calentamiento de las muestras en una atmósfera de aire. Es muy importante tomar en cuenta que el calentamiento puede originar una sinterización secundaria por el tratamiento térmico. Además, la cinética de re-oxidación es muy importante, ya que un tiempo muy corto puede dejar una capa exterior con estructura espinel y un centro con la estructura parcialmente oxidada, para resolver ambos problemas se deben cumplir dos condiciones: 1) la temperatura de re-oxidación debe ser lo más baja posible, pero por encima de inicio de la re-oxidación, 2) el tiempo de exposición a la atmósfera de aire debe ser suficiente para re-oxidar completamente las manganitas Ni-Fe.

Las muestras se re-oxidaron en un horno de resistencias eléctricas con atmósfera controlada. La atmósfera fue aire con un flujo de 100 ml/min. La temperatura de re-oxidación fue de 850°C, puesto que es una temperatura a la cual termodinámicamente las muestras se re-oxidan completamente. Además de los análisis dilatométricos (Figuras 29-32) se puede observar que esta temperatura no presenta un ritmo de contracción importante (cercano a cero).

### **5.13 Resultados de la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas**

Una vez que las muestras fueron re-oxidadas, se analizaron mediante difracción de rayos X para verificar que la única fase presente fuera espinel cúbico (Figura 45). La

composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  fue la única que no se re-oxidó completamente, ya que el volumen después de la re-oxidación aumenta por la ganancia de oxígeno y provoca una dilatación de la estructura cristalina. La densidad inicial fue mucho más alta para la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  que el resto de las composiciones, lo que puede causar que la porosidad superficial se cierre completamente durante la re-oxidación. En consecuencia, la difusión de oxígeno toma más tiempo para atravesar el espesor completo de la muestra y el tiempo para la re-oxidación no fue el suficiente. Por esta razón los resultados para la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  no se presentan.

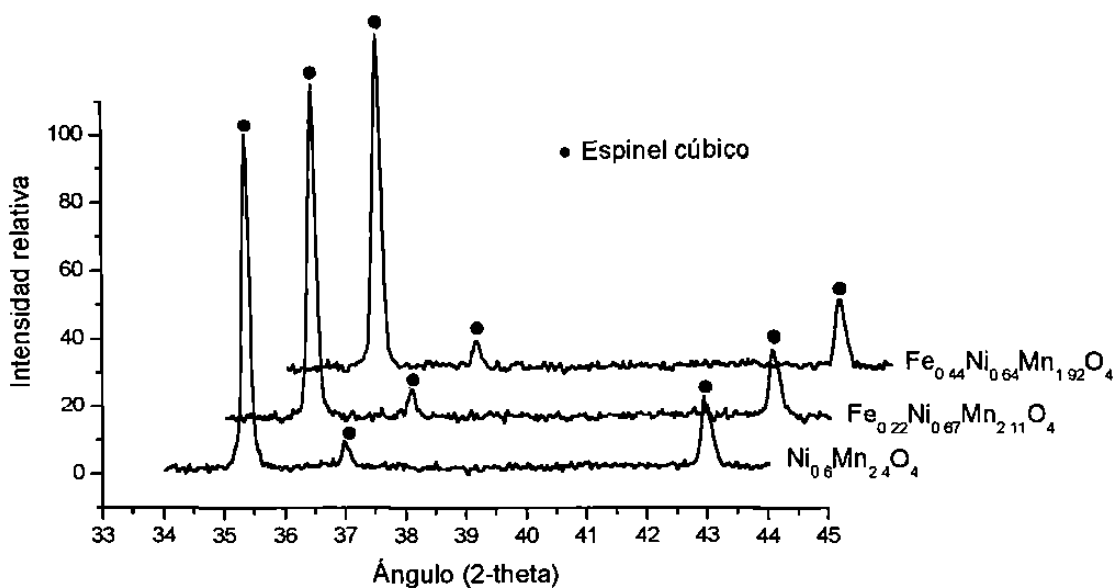


Figura 45. Difracción de rayos X para las muestras sinterizadas mediante microondas y posteriormente re-oxidadas.

En cambio, las muestras sinterizadas convencionalmente presentan dos fases para las mismas composiciones, el espinel cúbico y una fase de óxido de níquel (Figura 46).

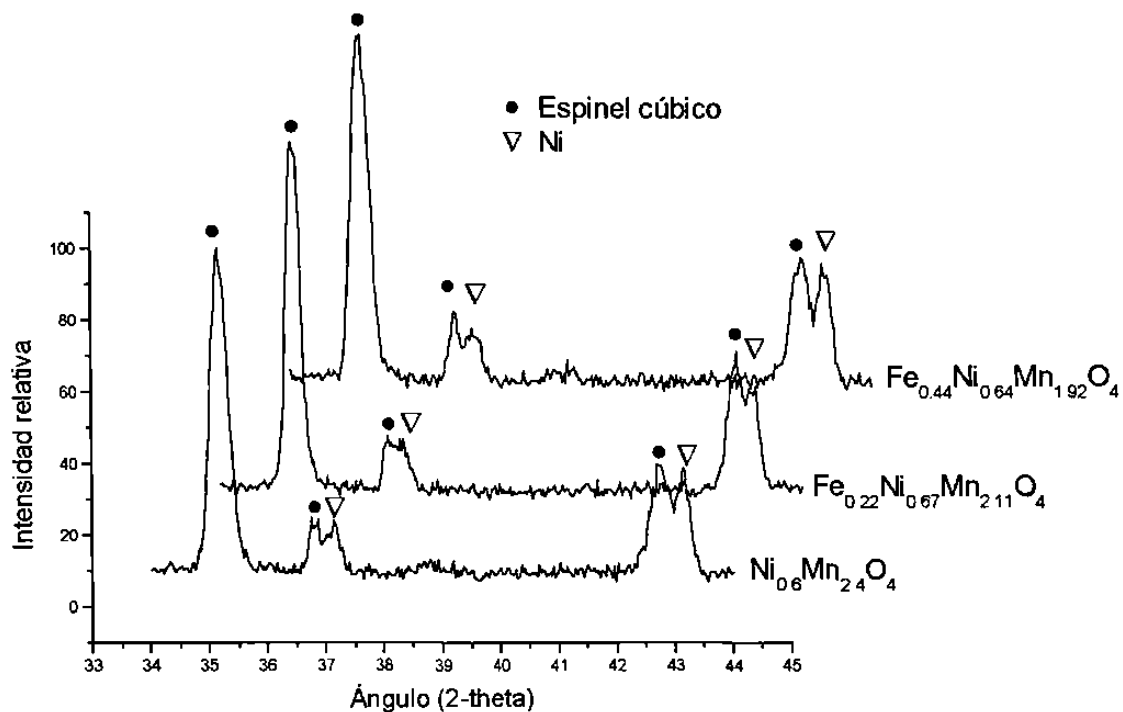


Figura 46. Resultados de DRX para las muestras sinterizadas convencionalmente.

Comparando los resultados de las muestras sinterizadas con microondas (re-oxidadas) y las muestras sinterizadas convencionalmente, se pueden notar las siguientes diferencias:

- 1) Las muestras sinterizadas convencionalmente presentan dos fases: el espinel cúbico y el óxido de níquel; mientras que en el proceso con microondas solamente aparece la fase de espinel cúbico.
- 2) La relación altura/ancho de pico es mayor para las muestras sinterizadas empleando microondas, lo que indica que el tamaño de los cristales es mayor en la sinterización mediante microondas.

#### 5.14 Resultados de densidad aparente después de la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas

Como se expuso en la introducción, el parámetro que se tomaría para evaluar los efectos que tendrían las microondas en la sinterización es la densidad aparente. Graficando la densidad aparente final (después de re-oxidación) para todas las

composiciones se tiene la siguiente relación (Figura 47). Los resultados se resumen en la Tabla 19.

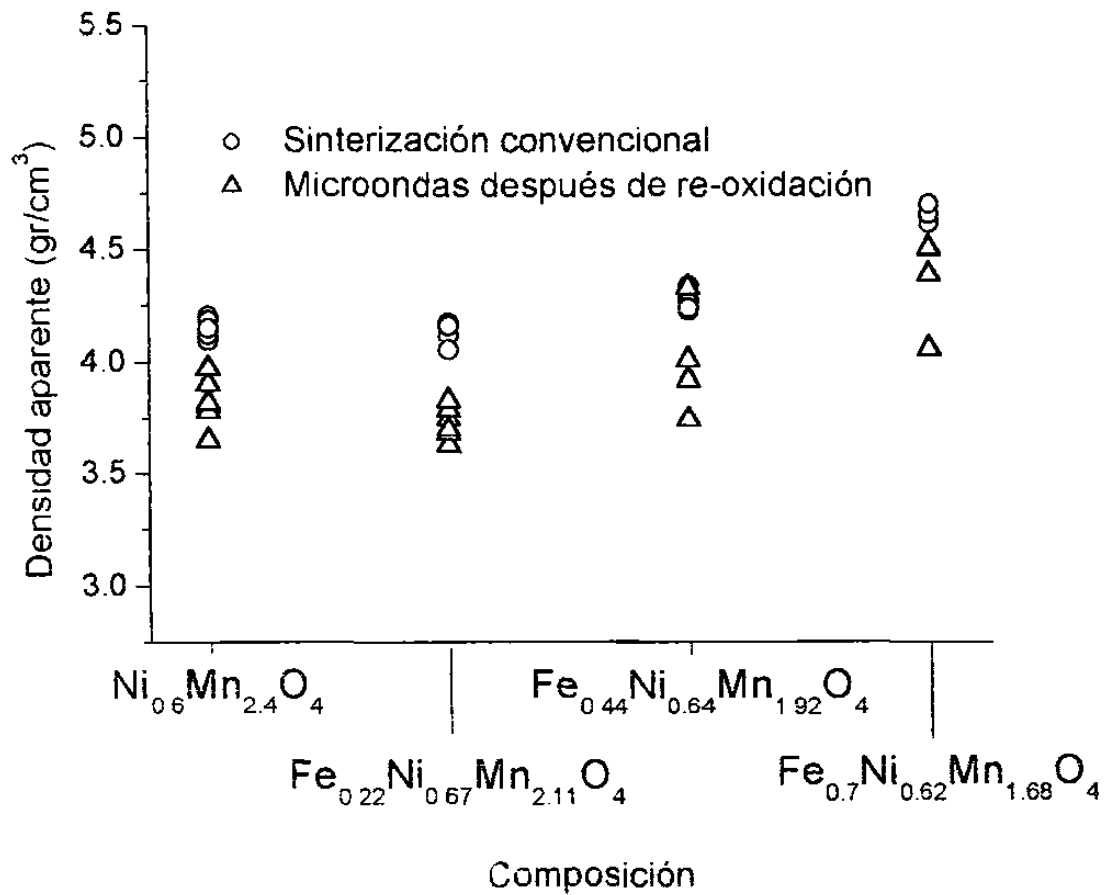


Figura 47. Densidades aparentes para todas las composiciones (después de la re-oxidación).

Tabla 19. Densidades de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación).

Composición	Procesamiento convencional		Procesamiento mediante microondas	
	Densidad promedio (gr/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar	Densidad promedio (gr/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	4.15	0.038	3.82	0.110
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	4.13	0.043	3.72	0.074
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	4.26	0.0428	3.99	0.245
$Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$	4.64	0.026	4.31	0.230

Una de las cosas que es importante hacer notar es la variabilidad en los resultados de la sinterización. La sinterización convencional se realizó en un horno de lotes, y todas las muestras fueron sinterizadas en un sólo ciclo térmico, en un espacio pequeño dentro del horno. Los experimentos con microondas se hicieron en pruebas independientes, es decir, ciclos térmicos similares (pero estrictamente diferentes). Aún y cuando la diferencia estadística entre los ciclos térmicos está por debajo del 5% [4], estas pequeñas diferencias en el ciclo térmico, pueden contribuir a la dispersión en los resultados de la sinterización mediante microondas. A pesar de estas diferencias la desviación estándar de los resultados de sinterización mediante microondas (con re-oxidación) para la composición  $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ , la relación entre la dispersión de los resultados entre el proceso con microondas es mayor en dos veces a la dispersión obtenida mediante el procesamiento convencional. Éste podría considerarse como la mínima variabilidad posible de los resultados de experimentos que se realicen empleando microondas como fuente de energía.

### 5.15 Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas convencionalmente y por microondas (después de la re-oxidación)

Los parámetros de sensibilidad térmica (B) y resistividad, se encuentran relacionados respectivamente con los mecanismos de conducción y la microestructura. Como ya se indicó anteriormente, los resultados de los parámetros eléctricos se

presentan a continuación. La resistividad para el resto de las composiciones se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Resistividad de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación).

Composición	Procesamiento convencional		Procesamiento mediante microondas	
	Resistividad ( $\Omega$ -cm)	Desviación estándar	Resistividad ( $\Omega$ -cm)	Desviación estándar
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	3776	190.6	3324	193.6
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	5971	191.6	3015	194.6
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	6945	192.6	2336	195.6

El valor de la resistividad de las manganitas Ni-Fe depende del número de donadores disponibles para el proceso de conducción. Las variaciones en los valores de resistividad pueden corresponder a fluctuaciones en la densidad local de las manganitas Ni-Fe. Se debe tener presente que los resultados de los valores de densidad para el proceso convencional y con microondas son diferentes, y que los parámetros estructurales como el tamaño de grano, la porosidad y la densidad, pueden tener influencia en las variaciones. Es por ésto que los valores de resistividad para las muestras procesadas convencionalmente y mediante microondas no corresponden. Sin embargo, la dispersión de los resultados con microondas sigue siendo comparable a la del proceso convencional, y la variación en los resultados puede ser tan baja como en la composición  $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ , donde la dispersión es solamente el doble que en el proceso convencional.

Los resultados de la estimación del parámetro de sensibilidad térmica (B) para todas las composiciones se muestran en la Tabla 21. El valor de sensibilidad térmica se estimó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \text{ donde las resistencias se evalúan a } 25^\circ\text{C y } 85^\circ\text{C.} \quad (5-6)$$

Tabla 21. Parámetro de sensibilidad térmica B de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación).

Composición	Procesamiento convencional		Procesamiento mediante microondas	
	B (K)	Desviación estándar	B (K)	Desviación estándar
$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	3797	31.8	3754	18.2
$Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$	3564	4.5	3407	4.4
$Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$	3467	5	3227	20.7

En la introducción se había definido el parámetro de sensibilidad térmica que se encuentra estrechamente vinculado al mecanismo de conducción electrónica para las manganitas Ni-Fe. Los valores del parámetro de sensibilidad térmica para ambos procesos (convencional y microondas) son similares, debido a que el mecanismo de conducción (*hopping*) es el mismo.

### 5.16 ¿Existe el denominado “efecto microondas”?

El efecto microondas hace referencia a todos aquellos mecanismos por los cuales las microondas parecen “favorecer” las reacciones de síntesis o sinterización. Recientemente se ha planteado la posibilidad de que haya una difusión mejorada de las especies atómicas en los materiales [6, 16], inclusive se ha planteado que el hierro puede tener efectos locales de calentamiento o calentamiento anisotérmico que acelera las reacciones [8].

Observando de nuevo los resultados de la sinterización de microondas antes de la re-oxidación, se tiene que el contenido de hierro tiene una influencia sobre los resultados de sinterización. De manera que al aumentar el contenido de hierro, el grado de sinterización aumenta considerablemente, desde 3 gr/cm<sup>3</sup> para la composición  $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$  hasta por encima de los 5 gr/cm<sup>3</sup> para la composición  $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$  (Figura 48).



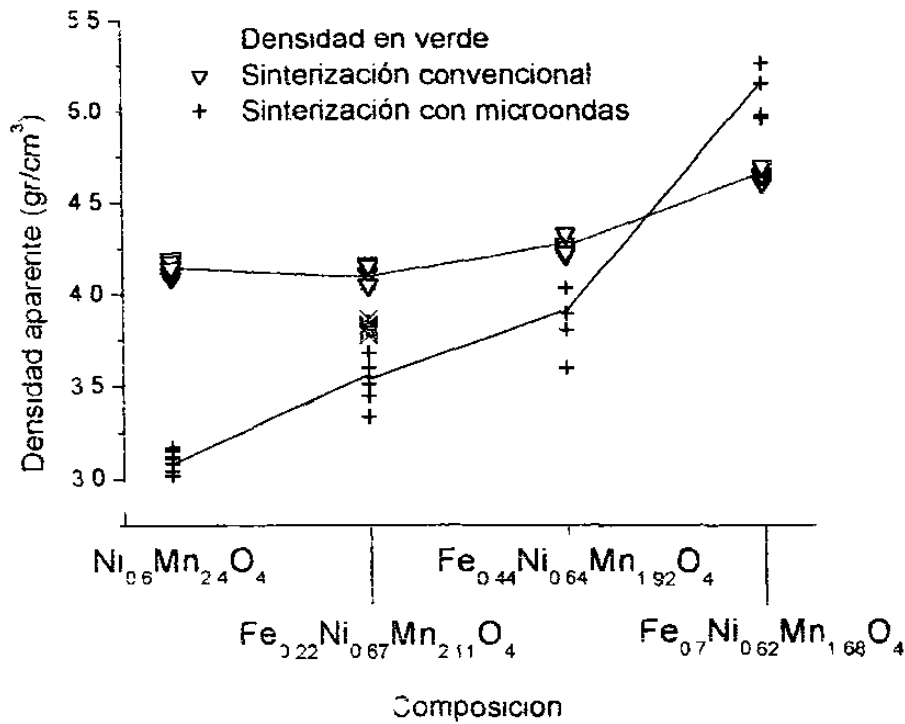


Figura 48. Resultados de sinterización para las muestras antes de re-oxidación.

Una conclusión apresurada puede llevar a pensar que la difusión se encuentra mejorada en microondas y que, efectivamente el hierro tiene un efecto anisotérmico sobre la reacción. Esto quiere decir que se sinterizaron más rápido las muestras con mayor contenido de hierro. Si se considera que el proceso de sinterización es un proceso que involucra llevar el sistema de un estado A a un estado B, y la ruta no es más que la cinética de la reacción, entonces se tiene que un efecto microondas puede cambiar la cinética de la reacción (Figura 49).

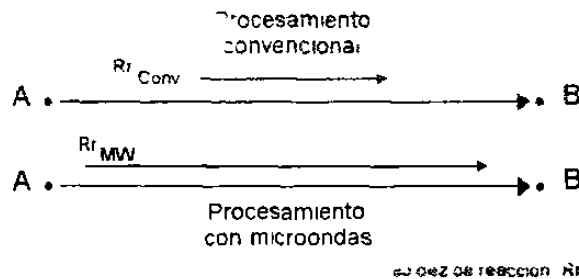


Figura 49. Cinética durante la sinterización (convencional y microondas).

La sinterización se rige por la difusión, es decir, el transporte de materia a través del material. Hasta el momento se ha planteado que son cambios en la energía de activación, como parte de un "efecto microondas" los que hacen que las microondas aceleren las reacciones [9, 16], inclusive un efecto en el factor pre-exponencial de la difusión [6] pudiera estar involucrado. Los datos que aportan esos trabajos no son concluyentes y no se pueden verificar estos fenómenos físicos que se proponen.

Existe otra posibilidad para que la sinterización de los cerámicos realmente mejore al aplicar microondas: que la ruta termodinámica cambie completamente. Esto implicaría que en lugar de seguir el mismo camino, la reacción pasara por un estado termodinámico intermedio, que bajo la acción de las microondas o durante el procesamiento fuera un estado termodinámicamente estable. Pasar de A a B ya no sería el camino que se seguiría cinéticamente, puesto que al aparecer un estado A' la cinética sería la propia de A a A' y posteriormente ocurriría la transformación del estado A' a B. En consecuencia las rutas cinéticas cambiarían y no tendrían que ser las mismas que en el proceso convencional. Este estado termodinámico A' o estado termodinámico de transición (A') se ilustra en la Figura 50. Si la cinética del mecanismo alterno realmente es más rápida que el proceso convencional, entonces se podría hablar de un fenómeno distinto, no propiamente un efecto de las microondas, sino simplemente otro mecanismo de reacción, como se propone más adelante.

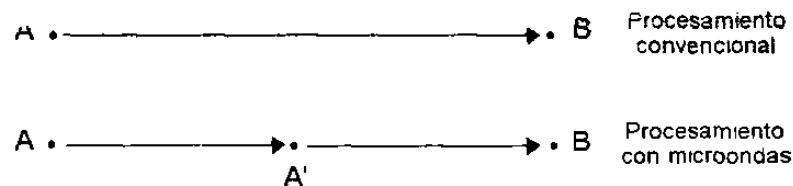


Figura 50. Estado de transición presente en el procesamiento con microondas.

Si se hace un listado de las condiciones cinético-termodinámicas que ocurren durante la sinterización de las manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía, se tiene que:

1. La sinterización de las manganitas se pudo efectuar mediante el uso de grafito como susceptor de microondas.
2. La presencia del grafito provocó una atmósfera reductora, que transformó las manganitas Ni-Fe en Ni + (Fe,Mn)O.

3. Ocurrió un enfriamiento brusco que impidió que las especies se re-oxidaran.

De lo anterior, se puede concluir que durante el proceso de sinterización mediante microondas, en realidad el estado estable termodinámicamente consistía en las fases Ni y (Fe,Mn)O debido a la presencia de grafito. Este estado termodinámico consiste en el estado de transición A' arriba propuesto. Posteriormente, los óxidos se re-oxidaron para llegar de nuevo al punto B, que corresponden a los óxidos con estructura espinel.

En el calentamiento convencional, como no se encontraba el grafito presente en el sistema, no se redujeron los óxidos de espinel, solamente se sinterizaron.

Entonces se puede considerar que el procesamiento de las manganitas mediante microondas se efectuó mediante dos procesos. Uno que involucra la reacción de sinterización/reducción y otro que consistió en la re-oxidación a una estructura de tipo espinel. Un esquema simplificado de ellos se muestra en la Figura 51.

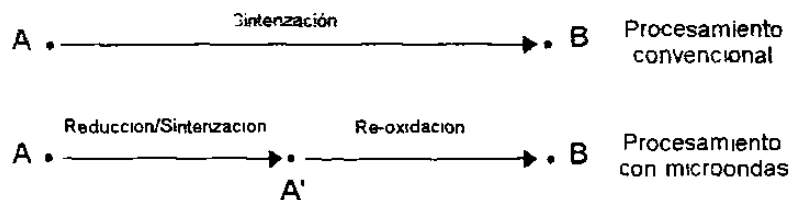


Figura 51. Microondas Vs convencional. Procesos en paralelo.

Si esto es correcto, se puede sinterizar (de A a A') mucho más rápido con microondas que con el proceso convencional. Además el contenido de Fe tiene que tener una influencia considerable sobre ese proceso. Hasta este momento solamente se ha propuesto un mecanismo de sinterización: la difusión. Esto quiere decir que de alguna manera durante el proceso de reducción/sinterización de las manganitas Ni-Fe microondas, la difusión es más rápida a mayores contenidos de Fe, en comparación con el proceso convencional.

Una serie de estudios realizados por Franke et al [71] investigaron la difusión de  $^{59}\text{Fe}$  en una estructura tipo ferrita (Fe,Mn)O y encontraron que los coeficientes de difusión eran del orden  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  a una presión parcial de oxígeno de  $10^{-12}$  atm a una

temperatura de 1000°C. Mientras que Peterson et al [73] encontraron que los coeficientes de difusión de  $^{59}\text{Fe}$  en una estructura tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es del orden de  $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$  a una presión de oxígeno de  $10^{-12}$  y a una temperatura de 1000°C. Esto quiere decir que la movilidad del Fe en la estructura tipo magnetita (espinel) es diferente en una estructura tipo ferrita, además la difusión de Mn es dos órdenes de magnitud menor en MnO ( $D^{\text{Mn}}= 2.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $T=997^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-12} \text{ atm}$ ) [74] que la difusión de Fe en FeO ( $D^{\text{Fe}}= 7.29 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $T=1007^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-12} \text{ atm}$ ) [75].

La difusión de distintas especies atómicas como el Fe y el Mn es diferente, además la estructura en la que se encuentran también modifica su movilidad en la celda cristalina. Ciertas relaciones se pueden concluir de los datos del párrafo anterior:

- La difusión de Fe es mayor en una estructura tipo wustita ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$ ), que en una de tipo espinel.
- El coeficiente de difusión del Mn es mucho menor que el coeficiente de difusión del Fe.

La consecuencia de estas relaciones es que, en el proceso de sinterización con microondas, en realidad para el estado de transición (A') que corresponde a un óxido  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$  y el coeficiente de difusión es mucho mayor que para una composición  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.62}\text{Mn}_{1.68}\text{O}_4$ , que para una composición  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ . Además, aumentar la proporción de Fe/Mn hace más rápida la sinterización, ya que el coeficiente de difusión global es la suma de las fracciones molares por el coeficiente de difusión de cada especie [76].

Entonces los resultados en donde aparentemente el aumentar el contenido de Fe en las manganitas Ni-Fe tiene un “efecto microondas”, no se deben a un efecto de ese tipo, sino a que los mecanismos de reacción son modificados durante el procesamiento con microondas, donde aparece un estado termodinámico de transición cuya cinética de sinterización es mucho más rápida que en el proceso convencional.

## Capítulo 6. Conclusiones

En el presente trabajo se analizó la interacción de los materiales semiconductores y las microondas como método de procesamiento, donde se estudió el caso específico de las manganitas Ni-Fe.

Existe una gran cantidad de trabajos que hacen referencia a los posibles efectos que las microondas puedan tener sobre las reacciones fisicoquímicas, por lo que los experimentos fueron diseñados con el propósito de identificar dichos mecanismos, especialmente los que tienen que ver con una contribución anisotérmica por la presencia de Fe en las manganitas [7, 8]. Además, se proponen tres metodologías experimentales para la identificación de los fenómenos cinético-termodinámicos que puedan aparecer durante la exposición de los materiales a las microondas (Tablas 6 a 8). Hasta el momento, ningún otro autor ha planteado dichas metodologías o la necesidad de ellas. La metodología empleada en el presente trabajo consistió en comparar los resultados de la sinterización de manganitas Ni-Fe, tanto convencionalmente como con calentamiento cuasi-libre empleando microondas.

De los resultados de la sinterización inicial mediante microondas se concluye que:

- La sinterización de las manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía es posible. Sin embargo, la presencia de grafito en el sistema y la rapidez de enfriamiento empleada, ocasionó que se obtuvieran manganitas reducidas con fases de Ni y (Fe,Mn)O.
- Se determinó que la presión parcial de oxígeno se debe encontrar entre  $10^{-11}$  y  $10^{-12}$  atm para que las condiciones termodinámicas de reducción se cumplan. Estas presiones de oxígeno son las que se obtienen al utilizar grafito en polvo como suscepto de microondas, este dato no se encuentra reportado en la literatura, por lo que las investigaciones futuras deben tomarlo en cuenta.
- La re-oxidación de las manganitas es posible después de la sinterización mediante microondas, por lo que se pueden obtener cerámicos semiconductores con aplicaciones como termistores de coeficiente negativo de temperatura.

Después, se compararon los resultados obtenidos para las muestras sinterizadas convencionalmente con los de las muestras sinterizadas con microondas y re-oxidadas, de lo que se concluye que:

- Existen diferencias microestructurales entre las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas. Las muestras sinterizadas convencionalmente presentan dos fases, el espinel cúbico y el óxido de níquel, que corresponde a lo que han encontrado otros autores [26]. En cambio, las muestras sinterizadas mediante microondas exhiben solamente la fase espinel cúbica, esto se debe a que la fase espinel se obtuvo a baja temperatura durante el proceso de re-oxidación, en consecuencia, no se alcanzó la temperatura de descomposición del espinel.
- La densidad final de las manganitas Ni-Fe sinterizadas con microondas es menor a las que fueron sinterizadas convencionalmente. Pero es muy importante hacer notar que la reproducibilidad de los experimentos con microondas es muy buena considerando que los experimentos fueron independientes.
- La resistividad eléctrica final para las manganitas Ni-Fe es diferente para ambos procesos, debido a que las características microestructurales tienen una fuerte influencia sobre el valor específico de la resistividad.
- El coeficiente de sensibilidad térmica para ambos procesos es similar y se encuentra dentro de los intervalos reportados [20] para las composiciones empleadas para este trabajo.
- Tanto para la resistividad como para el coeficiente de sensibilidad térmica, los valores de desviación estándar son similares, por lo que se puede concluir que el procesamiento con microondas de las manganitas Ni-Fe tiene un potencial de aplicación real, siempre y cuando el procesamiento con microondas ofrezca alguna ventaja específica sobre los métodos de producción actuales, por ejemplo, evitar la formación de la fase NiO.

Finalmente, al analizar los distintos fenómenos observados durante la sinterización de las manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía, se pueden formular las siguientes conclusiones:

- Se encontró que las microondas, para el caso de la sinterización de las manganitas Ni-Fe, no aportan un “efecto microondas” a la reacción de sinterización.
- Se logra identificar, por primera vez, un estado termodinámico de transición que ocurre durante el procesamiento con microondas, el cual tiene una cinética completamente diferente a la que se observa en el procesamiento convencional, pero que no está relacionada a la exposición del sistema por microondas, sino a la presencia de grafito durante el calentamiento. Este fenómeno no se había reportado anteriormente en la literatura.
- El proceso total de sinterización de las manganitas Ni-Fe se llevó a cabo mediante dos procesos independientes. El primer proceso consistió en la reacción simultánea de reducción-sinterización de las manganitas Ni-Fe. El segundo proceso únicamente re-oxidó las especies que se habían reducido. La sinterización se llevó a cabo más rápidamente, ya que los coeficientes de difusión de las especies de las manganitas reducidas es mucho mayor que el proceso convencional.

De lo anterior se puede confirmar que tanto la cinética como la termodinámica rigen todas las reacciones, inclusive durante la exposición de microondas. Por lo que el término “efecto microondas” debe desaparecer conforme se vayan encontrando las relaciones cinético-termodinámicas que rigen las reacciones durante la exposición de los materiales a las microondas como fuente de energía.

## Referencias bibliográficas

1. Agutter PS, Malone PC, Wheatley DN. Diffusion theory in biology: A relic of mechanistic materialism. *Journal of the History of Biology* 2000; 33(1):71-111.
2. Von Hippel A. *Dielectrics and Waves*. New York: Wiley, 1954.
3. Bykov YV, Rybakov KI, Semenov VE. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2001; 34:55-75.
4. Valdez Nava Z. Influencia de la alúmina como absorbedor de microondas en la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME, 2001.
5. Booske JH, Cooper RF, Mccaughan L, Freeman S, Meng B. Studies of nonthermal effects during intense microwave heating of crystalline solids. *Materials Research Society Proceedings*. 1992: 137-43.
6. Binner GP, Hassine NA, Cross TE. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *Journal of Materials Science* 1995; 30:5389-93.
7. Peelamedu RD, Roy R, Agrawal DK. Reaction kinetics and anisothermal effects in microwave fields: system  $Y_2O_3-Fe_3O_4$ . *Journal of Materials Research* 2001; 16:770-2.
8. Roy R, Agrawal DK, Cheng JP. New first principles of microwave-material interaction. Discovering the role of the H field, and anisothermal reactions. *Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing V*. 471-85.
9. Clark DE, Sutton WH. Microwave processing of materials. *Annual Reviews in Materials Science* 1996; 26:299-331.
10. Clark DE, Folz DC, West JK. Processing materials with microwave energy . *Materials Science and Engineering* 2000; A287:153-8.
11. Cheng J, Agrawal D, Zhang Y, Roy R. Microwave sintering of transparent alumina. *Materials Letters* 2002; 56:587-92.
12. Shiming F, McColm IJ. Development of a low cost microwave system for rapid sintering of clay basic ceramic. *British Ceramic Transactions* 1997;



96:188-94.

13. Goldstein A, Travitzky N. , Zingurindy A, Kravchik M. Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45GHz. *Journal of the European Ceramic Society* 1999; 19:2067-72.
14. Brandon JR, Samuels J, Hodgkins WR. Microwave sintering of oxides ceramics. *MRS Symposium Proceedings: Microwave Processing of Materials III*. 1992: 237-43.
15. Binner JPG, Caro I, Firkins J. Microwave sintering of nanometer and micrometer ferrite powders. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 1999; 34:131-6.
16. Janney MA, Kimrey HD, Kiggans JO. Microwave processing of ceramics. *Materials Research Society* 1992; 269:173-85.
17. Aguilar J, Guillemet S, Valdez Z, Garza F. Processing of  $\text{Ni}_{0.60}\text{Fe}_{0.82}\text{Mn}_{1.57}\text{O}_4$  with microwaves. *XI International Materials Research Congress*. 2002.
18. Singh VK, Khatri NK, Lokanathan S. Mössbauer study of  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  and  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  systems. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 1982; 20:83-9.
19. Töpfer J, Feltz A, Dordor P, Doumerc JP. Thermopower analysis of substituted nickel manganite spinels. *Materials Research Bulletin* 1994; 29,3:225-32.
20. Battault T. *Ceramiques semi-conductrices a base de manganites de fer, nickel et cobalt. Application aux thermistances a coefficient de temperature negatif (CTN)* Universite Paul Sabatier, Toulouse, 1995.
21. Jonker GH. Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1959; 9:165-75.
22. Macklen ED. *Thermistors*. Printed in Great Britain by Bell & Bain LTD., Glasgow: Electrochemical Publications Limited , 1979.
23. Chanel C, Guillemet-Fritsch S, Sarrias J, Rousset A. Microstructure and electrical properties of Ni-Zn manganite ceramics. *International Journal of Inorganic Materials* 2000; 2(2-3):241-7.
24. Feltz A, Töpfer J, Schirrmeister F. Conductivity data and preparation routes for  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  thermistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 1992; 9:187-91.
25. Fritsch S. *Role des traitements thermiques sur les proprietes structurales, microstructurales et electriques de manganites de metaux de transition*

Application au vieillissement des thermistances a coefficient temperature negatif (CTN) Universite Paul Sabatier, Toulouse, 1984.

26. Csete de Györgyfalva GDC, Reaney IM. Decomposition of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spinel: an NTC thermistor material. *Journal of the European Ceramic Society* 2001; 21(10-11):2145-8.
27. Fritsch S, Navrotsky A. Thermodynamic properties of manganese oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 1996; 79(7):1761-7.
28. Wickham DG. Solid Phase equilibria in the system  $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ . *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 1964; 26:1369-77.
29. Feltz A, Polzl W. Spinel forming ceramics of the system  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$  for high temperature NTC thermistor applications. *Journal of the European Ceramic Society* 2000; 20(14-15):2353-66.
30. Csete de Györgyfalva GDC, Nolte AN, Reaney IM. Correlation between microstructure and conductance in NTC thermistors produced from oxide powders. *Journal of the European Ceramic Society* 1999; 19:857-60.
31. Battault T, Legros R, Rousset A. Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors. *Journal of Materials Research* 1998; 13:1238-42.
32. Rousset A, Legros R. Recent progress in the fabrication of ceramic negative temperature coefficient thermistors. *Journal of the European Ceramic Society* 1994; 13:185-95.
33. Jabry E, Boissier G, Rousset A, Carnet R, Lagrange A. Preparation of semiconducting ceramic (NTC thermistors) by chemical method. *Journal the Physique* 1986; C1:843-7.
34. Drouet C, Alphonse P, Rousset A. Synthesis and characterization of non-stoichiometric nickel-copper manganites. *Solid State Ionics* 1999; 123(1-4):25-37.
35. Battault T, Legros R, Beauger A, Foltran E, Rousset A. Thermistances C.T.N. obtenues par voie chimique et par voie traditionnelle. *Annales De Chimie* 1995; 20:403-106.
36. Guillemet-Fritsch S, Aoun-Habbache M, Sarrias J *et al.* High-quality nickel manganese oxalate powders synthesized in a new segmented flow tubular reactor. *Solid State Ionics* 2004; 171(1-2):135-40.
37. Risman PO. Multi-aplicator tunnel ovens for processing of foods and similar materials. 38<sup>th</sup> Annual Microwave Symposium. International Microwave

- Power Institute. International Microwave Power Institute, 2004: 20-4.
38. Nikdel S, Chen CS, Parish M, MacKellar D, Friedrich L. Pasteurization of citrus juice with microwave energy in a continuous-flow unit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1993; 41:2116-9.
  39. Haque KE. Microwave energy for mineral treatment processes a brief review. *International Journal of Mineral Processing* 1999; 57:1-24.
  40. Holzwarth A, Lou J, Hatton TA, Laibinis PE. Enhanced microwave heating of nonpolar solvents by dispersed magnetic nanoparticles. *Industrial Engineering & Chemistry Research* 1998; 37:2701-6.
  41. Sridar V. Microwave radiation as a catalyst for chemical reactions. *Current Science* 1998; 74(5):446-50.
  42. Sorescu M, Diamandescu L, Peelamedu R, Roy R, Yadoji P. Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004; 279(2-3):195-2001.
  43. Cook HF. A physical investigation of heat production in human tissues when exposed to microwaves. *British Journal of Applied Physics* 1951; 3:1-6.
  44. Roberts JE, Cook HF. Microwaves in medical and biological research. *British Journal of Applied Physics* 1952; 3:33-40.
  45. Aguilar J, Ortiz U, Salazar S. Grafito como auxiliar térmico en el procesado de espinel  $MgAl_2O_4$  mediante microondas. *Ciencia UANL* 2000; 3(3):274-80.
  46. Salazar Rodríguez SB. Influencia del grafito en la producción de espinel magnesia-alúmina utilizando microondas Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME, 1999.
  47. Sutton WH. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin* 1989; 68:376-86.
  48. Janney MA, Kimrey HD, Schmidt MA, Kiggans JO. Grain growth in microwave-annealed alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 74(7):1675-81.
  49. Peelamedu RD, Roy R, Agrawal D. Anisothermal reaction synthesis of garnets, ferrites, and spinels in microwave field. *Materials Research Bulletin* 2001; 36:2723-39.
  50. Berlan J. Microwaves in chemistry; another way of heating reaction mixtures. *Radiation Physics and Chemistry* 1995; 45(4):581-9.
  51. Roy R, Agrawal D, Cheng J, Gedevarishvili S. Full sintering of powdered-metal

- bodies in a microwave field. *Nature* 1999; 399:668-70.
52. Rao KJ, Ramesh PD. Use of microwaves for the synthesis and processing of materials. *Bulletin of Materials Science* 1995; 18:447-65.
  53. Dé A, Ahmad I, Whitney ED, Clark DE. Microwave (hybrid) heating of alumina at 2.45 ghz: I. Microstructural uniformity and homogeneity. *Ceramic Transactions Vol. 21. Microwaves: Theory and Application in Materials Processing*. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1991: 319-28.
  54. Zhao C, Vleugels J, Grpffils C, Luypaert PJ, Van Der Biest O. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. *Acta Materialia* 2000; 48:3795-801.
  55. Janney MA, Kimrey HD. Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics. *MRS Symposium Proceedings: Microwave Processing of Materials II*. 1991: 215-27.
  56. Leiser KS, Di Fiore RR, Cozzi AD, Clark DE. Microwave heating rates of silicon carbide/alumina cement susceptors. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 1997; 18(4):551-6.
  57. Valdez Z, Aguilar J. Influence of  $Al_2O_3$  on the production of  $MgAl_2O_4$  with microwaves. 35th. Microwave Power Symposium, International Microwave Power Institute. 2000: 72-4.
  58. Ramesh PD, Brandon D, Schächter L. Use of partially oxidized SiC particle bed for microwave sintering of low loss ceramics. *Materials Science and Engineering* 1999; A266:211-20.
  59. Janney MA, Kimrey HD, Kiggans JO. Microwave processing of ceramics: Guidelines used at the Oak Ridge National Laboratory. *MRS Symposium Proceedings: Microwave Processing of Materials III*. 1992: 173-85.
  60. Pert E, Carmel Y, Birnboim A *et al.* Temperature measurements during microwave processing: The significance of thermocouple effects. *Journal of the American Ceramic Society* 2001; 84(9):1981-6.
  61. Binner JGP, Vaidhyanathan B, Wang J. A comparative study of temperature measurements during microwave processing. 9th International Conference on Microwave and High Frequency Heating. 2003: 477-80.
  62. Aguilar J. Termopares para medir temperatura en muestras expuestas a microondas. *Ciencia UANL* 1998; 1(4):319-25.

63. Roussy G, Pearce JA. Foundations and Industrial applications of microwave and radio frequency fields: Physical and chemical processes. Great Britain: John Wiley & Sons, 1995.
64. Kwong FL, Yau JKF. Accurate temperature control of microwave heat treatment for ceramic superconductors. *Superconductor Science and Technology* 2003; 16:512-7.
65. Chanel C. Optimisation des caractéristiques structurales, microstructurales et électriques des manganites de nickel, de zinc et de nickel-zinc, en vue de l'application aux thermistances a coefficient de température négatif (CTN) Université Paul Sabatier, Toulouse, 1992.
66. Clesceri LS, Greenberg AE, Trussell RR. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. España: Diaz de Santos, 1989.
67. Valdez Z, Guillemet S, Aguilar J, Durand B, Hinojosa M. Conductivity measurements of a spinel manganite ceramic in a microwave field. 9th International Conference on Microwave and High Frequency Heating. 2003.
68. Neri Vela R. Líneas de transmisión. McGraw-Hill, 1999.
69. Laberty C, Alphonse P, Duprat A-M, Rousset A. Temperature programmed reduction studies of nickel manganite spinels. *Thermochimica Acta* 1997; 306:51-9.
70. Laberty C, Pielaszek J, Alphonse P, Rousset A. Characterization of nonstoichiometric nickel manganite spinels  $Ni_xMn_{3-x}O_{4+\delta}$  by temperature programmed reduction. *Solid State Ionics* 1998; 110(3-4):293-302.
71. Franke P, Dieckmann R. Defect structure and transport properties of mixed iron-manganese oxides. *Solid State Ionics* 1988; 26(2):817-23.
72. Darken LS, Gurry RW. Physical chemistry of metals. New York: McGraw-Hill, 1953.
73. Peterson NL, Chen WK, Wolf D. Correlation and isotope effects for cation diffusion in magnetite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1980; 41(7):709-19.
74. Peterson NL, Chen WK. Cation self-diffusion and the isotope effect in  $Mn_{1-\delta}O$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1982; 43(1):29-38.
75. Chen WK, Peterson NL. Effect of the deviation from stoichiometry on cation self-

diffusion and isotope effect in wustite,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Journal of Physics and Chemistry of Solids 1975; 36(10):1097-103.

76. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Fenómenos de transporte. España: Editorial Reverté, 1992.

## Índice de Tablas y Figuras

Tabla 1. Distribución catiónica para varios grados de inversión de la estructura espinel.....	12
Tabla 2. Distribuciones catónicas propuestas para las manganitas Ni-Fe.....	13
Tabla 3. Valores de resistividad y B reportados por Feltz [24]. Cada valor corresponde a un tratamiento térmico diferente. ....	18
Tabla 4. Diferentes tipos de óxido de manganeso [27]. ....	19
Tabla 5. Susceptores que se han empleado en la literatura para el calentamiento de materiales cerámicos mediante microondas. ....	35
Tabla 6. Descripción de los experimentos cuyo objetivo es replicar el ciclo térmico obtenido mediante calentamiento convencional. ....	38
Tabla 7. Descripción de los experimentos cuyo ciclo térmico depende de las propiedades de absorción de microondas (rapidez de calentamiento muy alta). ....	39
Tabla 8. Descripción de los experimentos cuyo objetivo es replicar el ciclo térmico obtenido mediante calentamiento con microondas (alta rapidez de calentamiento y ciclos cortos). ....	40
Tabla 9. Reactivos químicos empleados en la elaboración de las manganitas. ....	45
Tabla 10. Cantidades de reactivos empleadas para la coprecipitación de sales. (S=Solvente).....	46
Tabla 11. Resultados del análisis químico mediante espectroscopia por inducción de plasma. ....	60
Tabla 12. Pérdidas de peso asociadas a la descomposición de los oxalatos Ni-Fe. ....	62
Tabla 13. Pérdidas de peso para las distintas composiciones de oxalatos. La pérdida teórica calculada se encuentra entre paréntesis.....	62
Tabla 14. Resultados del análisis de fases para los oxalatos calcinados. ....	66
Tabla 15. Resultados del análisis de área superficial para los óxidos después de la calcinación.....	67
Tabla 16. Resultados del análisis dilatométrico. ....	71

Tabla 17. Ganancia de peso durante la re-oxidación de las muestras sinterizadas mediante microondas.....	77
Tabla 18. Etapas de reducción propuestas para las manganitas ( $Fe_xNi_{0.7}Mn_{2.3-x}O_4$ , $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) durante la sinterización con microondas.....	78
Tabla 19. Densidades de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación). ....	86
Tabla 20. Resistividad de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación). ....	87
Tabla 21. Parámetro de sensibilidad térmica B de las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante microondas (después de la re-oxidación).....	88
Figura 1. Estructura típica del espinel. ....	11
Figura 2. Curva típica de Resistencia Vs. Temperatura para un material con coeficiente negativo de temperatura (CNT). ....	14
Figura 3. Diagrama de fases para el sistema NiO-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [28]. ....	20
Figura 4. Diagrama de fases propuesto por Feltz et al [29]. ....	21
Figura 5. El espectro electromagnético. ....	28
Figura 6. El calentamiento dieléctrico ocurre cuando existe un desfaseamiento y una atenuación de la onda aplicada con la respuesta del material.....	30
Figura 7 Esquema de la función que desempeñan los susceptores de calentamiento (traslape de propiedades dieléctricas con el material a procesar). ....	34
Figura 8. Ruta para la obtención de los oxalatos. ....	46
Figura 9. Cavity de microondas para la sinterización de las muestras. ....	52
Figura 10. Arreglo experimental. ....	55
Figura 11. Comparación de la función T Vs. R en un campo de microondas y en un arreglo de calentamiento convencional.....	56
Figura 12. Esquema de proceso térmico que alcanza un estado estacionario.....	57
Figura 13. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ ). ....	61



Figura 14. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).	61
Figura 15. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).	61
Figura 16. Resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición de oxalatos en óxidos ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).	61
Figura 17. Distribución del tamaño de partícula para los oxalatos sintetizados mediante coprecipitación química.	63
Figura 18. Micrografía de MEB para los oxalatos $(Ni_{0.6}Mn_{2.4})C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .	64
Figura 19. Micrografía de MEB para los oxalatos $(Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11})C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .	64
Figura 20. Micrografía de MEB para los oxalatos $(Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92})C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .	64
Figura 21. Micrografía de MEB para los oxalatos $(Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68})C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .	64
Figura 22. Ciclo térmico de descomposición de oxalatos.	65
Figura 23. Resultados de difracción de rayos X para los óxidos descompuestos.	66
Figura 24. Suma del volumen ocupado por las partículas de oxalatos, de menor a mayor tamaño.	68
Figura 25. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ .	69
Figura 26. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ .	69
Figura 27. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ .	69
Figura 28. Micrografía de MEB para los óxidos calcinados $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ .	69
Figura 29. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ ).	70
Figura 30. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).	70

Figura 31. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).....	70
Figura 32. Resultados del análisis dilatométrico para la sinterización de óxidos ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).....	70
Figura 33. Ruta de sinterización convencional.....	72
Figura 34. Ciclo térmico para la sinterización de las muestras mediante microondas. ....	72
Figura 35. Comparación entre los ciclos térmicos para las sinterización de las muestras.....	72
Figura 36. Resultados de sinterización para las muestras (antes de re-oxidación).....	73
Figura 37. Difracción de rayos X de la muestra $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ sinterizada mediante microondas. ....	74
Figura 38. Resultados de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas convencionalmente. ....	75
Figura 39. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire (composición $Fe_{0.22}Ni_{0.67}Mn_{2.11}O_4$ ).....	76
Figura 40. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire ( $Fe_{0.44}Ni_{0.64}Mn_{1.92}O_4$ ).....	76
Figura 41. Resultados de análisis termogravimétrico para la re-oxidación en aire ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).....	76
Figura 42. Derivada de la pérdida de peso contra el tiempo durante la re-oxidación de una muestra sinterizada en microondas ( $Fe_{0.7}Ni_{0.62}Mn_{1.68}O_4$ ).....	77
Figura 43. Diagrama de fases termodinámico para el (Fe,Mn)O [71]. ....	80
Figura 44. Diagrama de Ellingham [72]. ....	81
Figura 45. Difracción de rayos X para las muestras sinterizadas mediante microondas y posteriormente re-oxidadas.....	83
Figura 46. Resultados de DRX para las muestras sinterizadas convencionalmente. ....	84
Figura 47. Densidades aparentes para todas las composiciones (después de re-oxidación). ....	85

Figura 48. Resultados de sinterización para las muestras antes de re-oxidación.....	89
Figura 49. Cinética durante la sinterización (convencional y microondas).....	89
Figura 50. Estado de transición presente en el procesamiento con microondas. ....	90
Figura 51. Microondas vs. convencional. Procesos en paralelo. ....	91

