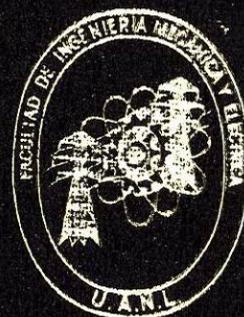


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica



**Comparación del espinel alúmina-magnesita producido
mediante microondas contra el procesado
convencionalmente**

TESIS

En opción al grado de Ingeniero Mecánico Metalúrgico

presenta:

ZAREL VALDEZ NAVA

San Nicolás de los Garza, N. L., octubre de 1999

Condiciones de venta y condiciones de pago

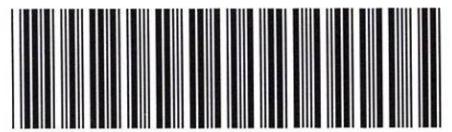
TL

TK7876

V35

1999

41



1080092525

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica



**Comparación del espinel alúmina-magnesia producido
mediante microondas contra el proceso
convencionalmente**

TESIS

En opción al grado de Ingeniero Mecánico Metalúrgico

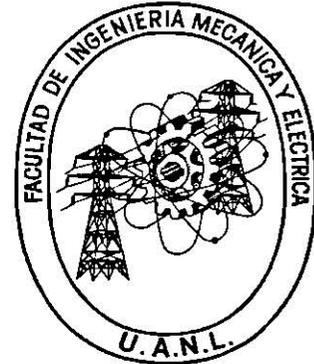
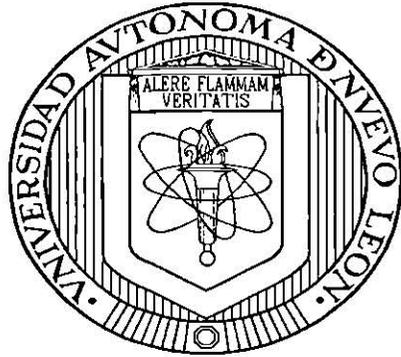
presenta:

ZAREL VALDEZ NAVA

San Nicolás de los Garza, N. L., octubre de 1999

BURAI RANGAI FILAS
UANL
FLUIDO
TESIS LICENCIATURA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica



**Comparación del espinel alúmina-magnesia producido
mediante microondas contra el procesado convencionalmente**

T E S I S

En opción al grado de Ingeniero Mecánico Metalúrgico

Presenta:
Zarel Valdez Nava

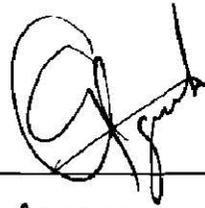
San Nicolás de los Garza, N.L., octubre de 1999

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

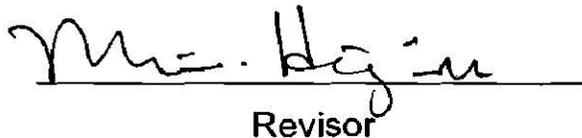
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Comparación del espinel alúmina-magnesia producido mediante microondas contra el procesado convencionalmente" realizada por Zarel Valdez Nava, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Ingeniero Mecánico Metalúrgico.

El comité de tesis



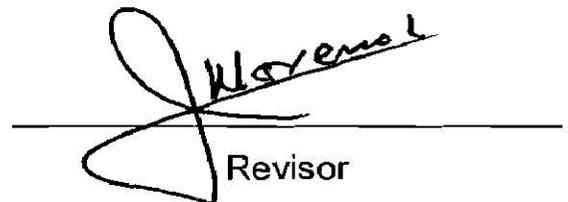
Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



Revisor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera



Revisor

M.C. Jesús Moreno López

San Nicolás de los Garza, N.L., octubre de 1999

Dedicatoria

A mis padres

Pablo Valdez y Guadalupe Nava, que en muchos aspectos han sido un ejemplo a seguir, además por estar conmigo aún en los momentos difíciles.

A mi mama grande

Mi Abuelita Mercedes, la jefa, que piensa todos los días en mí, siempre deseando que cada día sea mejor para mí.

A mis hermanos

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

A Iliana Torres

Mi novia, por estar ahí siempre conmigo.

Agradecimientos

Al CONACYT y a la Universidad Autónoma de Nuevo León por su apoyo en la realización de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, que cumplió su misión de ser espacio para mi aprendizaje.

Al Dr. Juan Aguilar, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, por la inducción y motivación en el área de microondas, además porque siempre ha tenido tiempo para escucharme y orientarme.

A la Dra. Idalia Gómez, por reforzar mi motivación en el área de las microondas y fomentar mi espíritu científico.

Al Dr. Moises Hinojosa, por haber encausado mi motivación hacia la investigación.

Al M.C. Sergio Rodríguez Arias del CINVESTAV, por su ayuda en la realización de las difracciones de rayos X y el análisis semicuantitativo, siempre mostrando una actitud profesional.

A todos mis compañeros, por las experiencias agradables que compartimos.

A Juan y Raul, por su amistad sincera.

Prólogo

Una clasificación general del conocimiento consiste en separarlo en empírico y científico. El primero se basa en la observación repetida de un fenómeno hasta que se encuentra el patrón que lo describe sin tomar en cuenta ninguna teoría específica. Por otra parte el conocimiento científico se obtiene siguiendo una metodología que en general consiste en la definición del problema, la proposición de una hipótesis, la prueba y su aceptación o rechazo, teniendo así un conocimiento exacto y razonado basado en principios o causas.

En nuestros días resulta claro que la definición del problema no surge de manera teórica, sino que más bien tiene su origen en la imposibilidad de encontrar el patrón que describe a un fenómeno mediante simple observación, de manera que los métodos, empírico y científico no están separados y en conjunto brindan la experiencia.

Vivimos en una época en que la humanidad no se conforma con dar respuesta a preguntas simples que puedan ser resueltas de manera sencilla, por ejemplo nuestros tópicos han pasado de la mecánica clásica al origen del universo, así requerimos además del laboratorio que brinda el medio ambiente, de llevar a cabo ejercicios mentales, auxiliados muchas veces por computadoras, pero en fin mentales ya que la mente es la única capaz de plantear nuevas ideas basadas en la relación entre las nociones anteriores y los conocimientos recientemente adquiridos.

Cuando se trabaja en un tema como el procesado de materiales utilizando microondas, cuyas evidencias no son obvias y que debido a la gran cantidad de mitos y creencias parece muy sencillo, se vuelve necesario hacer una limpieza de conceptos erróneos e ideas preconcebidas para evitar que el entusiasmo que invade a un investigador por su tarea no contribuya a que mezcle lo que se observa con lo que desea observar.

Durante el desarrollo de este trabajo se tomó en cuenta lo anterior y se hizo todo lo posible para evitar la interferencia de las ideas preconcebidas, aunque no es fácil porque hemos crecido en un mundo que nos limita a no señalar con el dedo porque es de mala educación, y que olvida que el repetir muchas veces la misma acción nos puede convertir en maestros del error. A lo largo de este documento el lector apreciará como el autor procedió firmemente, pero con cautela hasta el final, de manera que hoy que vemos el resultado fríamente podemos decir con satisfacción que conocemos un poco más, pero solo un poco:

Juan Aguilar
Octubre de 1999

ÍNDICE

Prólogo	
Resumen	
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Materiales cerámicos	5
2.1 Introducción.	
2.2 Espinel alúmina-magnesia.	
2.3 Fabricación y usos del espinel alúmina-magnesia.	
2.4 Fenómeno de difusión.	
Capítulo 3. Ingeniería de microondas	13
3.1 Introducción.	
3.2 Mecanismos de calentamiento en microondas.	
3.3 Calentamiento volumétrico.	
3.4 Reacción del espinel desde el punto de vista de microondas.	
3.5 Difusión en materiales expuestos a microondas.	
Capítulo 4. Experimentación	23
4.1 Introducción.	
4.2 Composiciones utilizadas.	
4.3 Control de temperatura.	
4.4 Experimento en horno de microondas.	
4.5 Experimento con horno convencional.	
Capítulo 5. Resultados y discusión	35
5.1 Introducción.	
5.2 Separación de las muestras procesadas en horno de microondas.	
5.3 Separación de las muestras procesadas en horno convencional.	
5.4 Análisis de historia térmica.	
5.5 Análisis químico.	
Capítulo 6. Conclusiones	49
Referencias bibliográficas	52
Índice de figuras y tablas	55

Resumen

El objetivo de este trabajo es determinar la influencia del contenido de alúmina en la formación de espinel cuando es procesado mediante microondas. Se sabe que la alúmina absorbe microondas y la magnesia no, entonces, si la alúmina absorbe energía de microondas ¿afecta la alúmina la formación de espinel? Una forma de saber esto es variar el contenido de alúmina y obtener espinel mediante microondas; además utilizar un procesamiento convencional para separar el efecto de la aplicación de microondas del efecto de variar la composición de los reactivos. En este trabajo se siguió este camino para obtener la respuesta.

Durante la experimentación se controlaron la temperatura y el tiempo de procesamiento de las muestras, condiciones necesarias para hacer una comparación válida entre ambas formas de procesamiento. Las historias térmicas para ambos procesos fueron similares, esto permitió observar los posibles efectos de la aplicación de microondas. Mediante un análisis semicuantitativo de las muestras se determinaron los porcentajes de espinel formado. Estos porcentajes fueron mayores en las pruebas en las que se utilizaron microondas, además los comportamientos del espinel producido en relación con la cantidad de alúmina empleada fueron iguales en ambos tipos de procesamiento.

Se concluye que el contenido de alúmina influye en la formación de espinel de la misma manera en ambos procesos. Por lo tanto, en este experimento, los parámetros de temperatura y tiempo de exposición son los únicos que influyen en la formación del espinel.

Estos resultados implican que la utilización de microondas para el procesamiento de materiales influye sólo cuando los perfiles térmicos generados son diferentes a los que se obtienen por métodos convencionales.

Capítulo 1. Introducción

Frecuentemente cuando escuchamos la palabra microondas se nos viene a la mente el horno de microondas casero, inclusive para algún estudiante de ingeniería la palabra sonaría a un medio de comunicación. Sin embargo las microondas no solo sirven para calentar alimentos rápidamente o para comunicarnos, también se han estado utilizando para calentar materiales, aunque no todos se calientan de la misma manera, algunos se calientan espléndidamente, otros apenas lo hacen y el resto no se calientan.

Una pregunta común es, ¿Para qué calentar los materiales con microondas, si ya se pueden calentar de otras maneras?, la respuesta se halla en la naturaleza de las microondas, debido a que éstas pueden penetrar los materiales, es posible calentarlos “volumétricamente”, otra respuesta sería, que la rapidez con que se pueden calentar los materiales es mucho más alta aplicando energía a través de microondas que por métodos que se basen únicamente en la conducción térmica, también conocidos como métodos de calentamiento convencional.

Se han hecho estudios para observar como reaccionan los materiales en un campo de microondas y se han obtenido buenos resultados, ejemplos de estos serían los espineles producidos de alúmina-magnesia y de óxido de zinc-alúmina [1-4]. Pero en ninguno de dichos casos se ha hecho una comparación de la reacción de la formación de espinel con el proceso convencional. Inclusive se ha reportado que el hecho de calentar los materiales por medio de microondas produce un efecto “catalizador” y que hasta es posible mejorar las reacciones químicas [5, 6] y de difusión en algunos materiales [7].

En trabajos anteriores [1, 2, 8] se han observado algunos de los comportamientos básicos del calentamiento por microondas, se reporta que al calentar algunos materiales con microondas aparentemente el centro era el que

se calentaba primero, es decir que ocurría un calentamiento volumétrico en donde cada zona del material generaba la misma cantidad de calor y, al contacto con el ambiente; aparentaba que era el centro el que más se calentaba (Figura 1). También se observó que ciertos materiales como el grafito, se calentaban muy rápidamente desde temperatura ambiente, mientras que en materiales tales como la alúmina, la rapidez de calentamiento aumentaba drásticamente al llegar a cierta temperatura [1, 8].

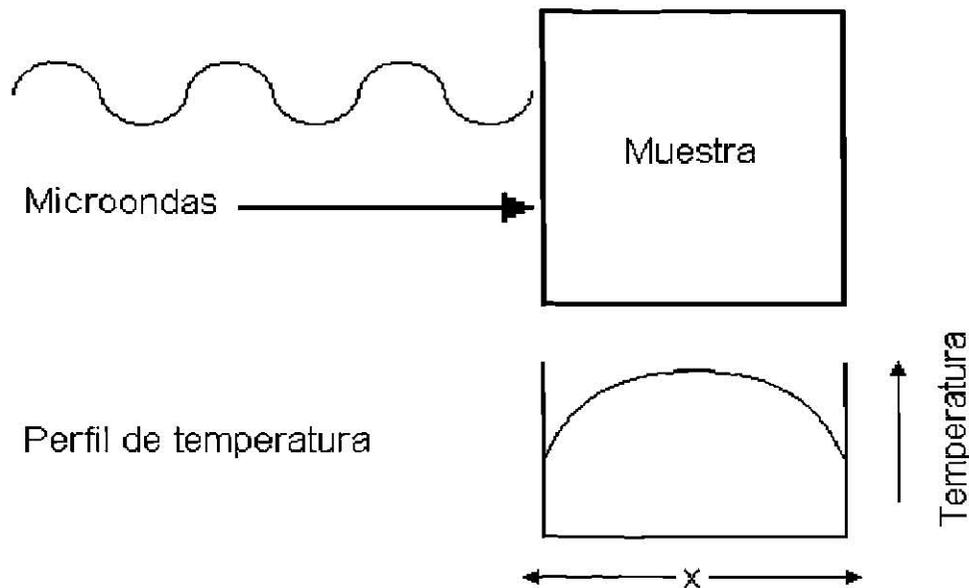


Figura 1. Calentamiento volumétrico y perfil generado al contacto con el ambiente.

Una pregunta que se puede hacer se refiere a si un material dado puede ser calentado mediante microondas, la respuesta real a dicha pregunta sólo se puede alcanzar mediante la experimentación, la cual puede llevarse a cabo de dos maneras, la más sencilla de ellas es evaluar el comportamiento del material expuesto al campo de microondas, mientras que otra opción es obtener los datos que se refieran a la permitividad, de la cual forman parte las propiedades dieléctricas del material. Al contar con estos datos y las ecuaciones que describen de manera teórica la cantidad de energía que el material puede absorber de las microondas, es posible predecir el comportamiento térmico.

Uno de los problemas es que estas propiedades dependen fuertemente de la temperatura y la mayoría de las propiedades dieléctricas para los materiales cerámicos sólo se encuentran reportadas en general por debajo de los 1000°C [9].

Para poder comparar la reacción de la alúmina (Al_2O_3) con la magnesia (MgO) en la formación de espinel es necesario entender como se comportan cada uno de estos materiales bajo la acción de las microondas y durante el calentamiento mediante métodos convencionales.

En experimentos anteriores se ha demostrado que la alúmina es casi transparente a las microondas a baja temperatura, pero alrededor de los 600°C las propiedades dieléctricas cambian y la absorción de microondas aumenta considerablemente [1, 8], inclusive es posible fundir la alúmina. En cambio la magnesia, se mantiene sin absorber microondas en el mismo rango de temperaturas.

Si los datos anteriores son correctos, podría suponerse que la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia va a originarse por un calentamiento de la alúmina, entonces la reacción final puede depender de los contenidos iniciales de ésta. En los experimentos que se han llevado a cabo hasta ahora no se ha tenido un control de temperatura, por lo que ésta alcanza el punto de fusión del espinel.

Una suposición que se ha enunciado en otro trabajo [10] es que el contenido de alúmina tiene influencia en el grado de conversión de los reactivos alúmina y magnesia a espinel, en ese caso se permitió que el sistema alcanzara la temperatura que corresponde al estado estacionario, frecuentemente temperaturas suficientemente altas para lograr la fusión de la mezcla, como consecuencia de que no existe un control de temperatura.

¿Pero qué pasaría si la temperatura fuese fija?, es decir, que se pudiese controlar la forma en que se calientan ambos materiales, ¿Se podría esperar la misma influencia de la alúmina sobre el grado de conversión a espinel?. Hay que analizar muy bien estas preguntas, debido a las dificultades que se pudieran presentar al tratar de resolverlas. Este trabajo trata de contestar de la mejor manera posible dichas preguntas, pero hay que definir un objetivo para poder establecer un camino a seguir. En concreto, el objetivo es determinar la influencia del contenido de alúmina en la reacción de formación de espinel cuando es procesado por medio de microondas.

Capítulo 2. Materiales cerámicos

2.1 Introducción.

Los materiales de ingeniería se clasifican de la manera más general en metales, polímeros, cerámicos y compuestos. Según Askeland [11], los materiales cerámicos son compuestos químicos y soluciones que contienen tanto elementos metálicos como no metálicos, tienen enlaces iónicos y covalentes, y la mayoría de ellos presentan características físicas como alta dureza, alta resistencia a la compresión, fragilidad, un punto de fusión alto, estabilidad térmica y química así como baja conductividad eléctrica y térmica.

Al igual que los metales, muchos materiales cerámicos presentan un ordenamiento espacial de los átomos; de este ordenamiento se deriva un tipo de clasificación que asigna nombres a las estructuras que pueden presentar los materiales cerámicos, por ejemplo: sal gema, blenda de zinc, wurztita, fluorita, anti-fluorita, rutilo, corindón, perovskita, espinel y espinel inverso. En los arreglos atómicos de los cerámicos es muy común que existan átomos colocados en arreglos de tipo FCC (estructura cúbica centrada en las caras) y HCP (estructura hexagonal compacta) como muestra la Figura 2, además en los espacios que existen entre dichos átomos (intersticios) también se pueden alojar otros átomos. En las redes espaciales hay intersticios de dos tipos: los octaédricos y los sitios tetraédricos, la Figura 3 muestra los sitios octaédricos (O) y los tetraédricos (T).

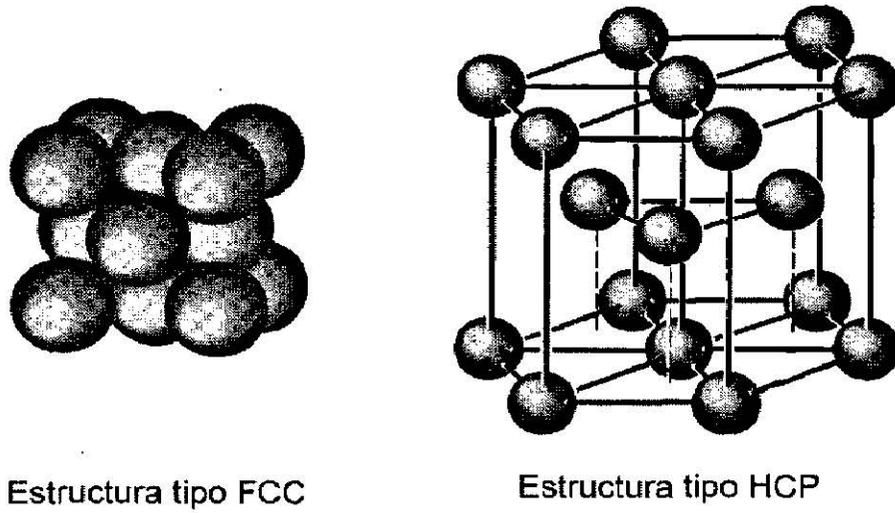


Figura 2. Estructuras básicas que se presentan en los materiales cerámicos.

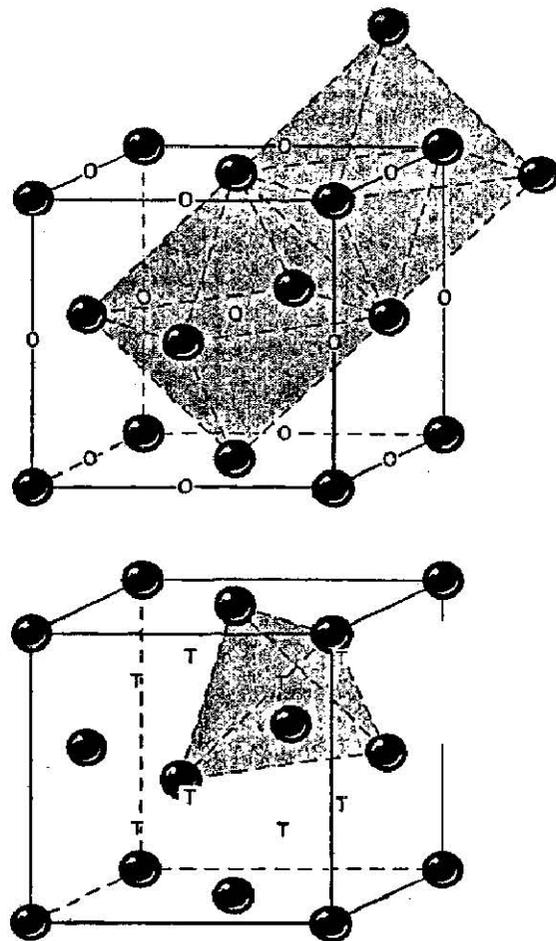


Figura 3. Tipos de sitios en las celdas, sitios octaédricos (O) y sitios tetraédricos (T).

2.2 Espinel alúmina-magnesia.

Los espineles son aquellos compuestos cerámicos que poseen una estructura cristalina basada en una red tipo FCC, con los sitios octaédricos y los tetraédricos parcialmente ocupados y que tienen una fórmula general AB_2O_4 . Originalmente se nombró a esta estructura *espinel*, por que los cristales presentan una geometría característica de manera que parece que tuviesen “espinas”

La celda unitaria del espinel alúmina-magnesia (Figura 4), presenta ocho sub-celdas de tipo FCC formadas por oxígeno en un arreglo cúbico. La mitad de los sitios octaédricos y un octavo de los sitios tetraédricos se encuentran ocupados. Los cationes de aluminio (Al^{+3}) ocupan los sitios octaédricos y los cationes de magnesio (Mg^{+2}) ocupan los sitios tetraédricos.

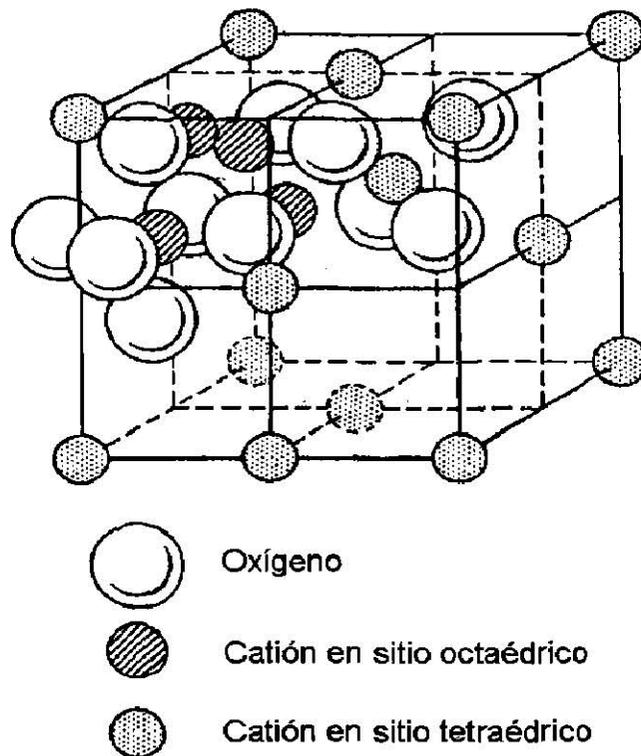


Figura 4. Representación esquemática de la estructura del espinel [12].

Los diagramas de fase son representaciones de los estados de equilibrio de una mezcla a diferentes temperaturas y composiciones. El diagrama de fase binario de la mezcla de alúmina y magnesia se muestra en la Figura 5.

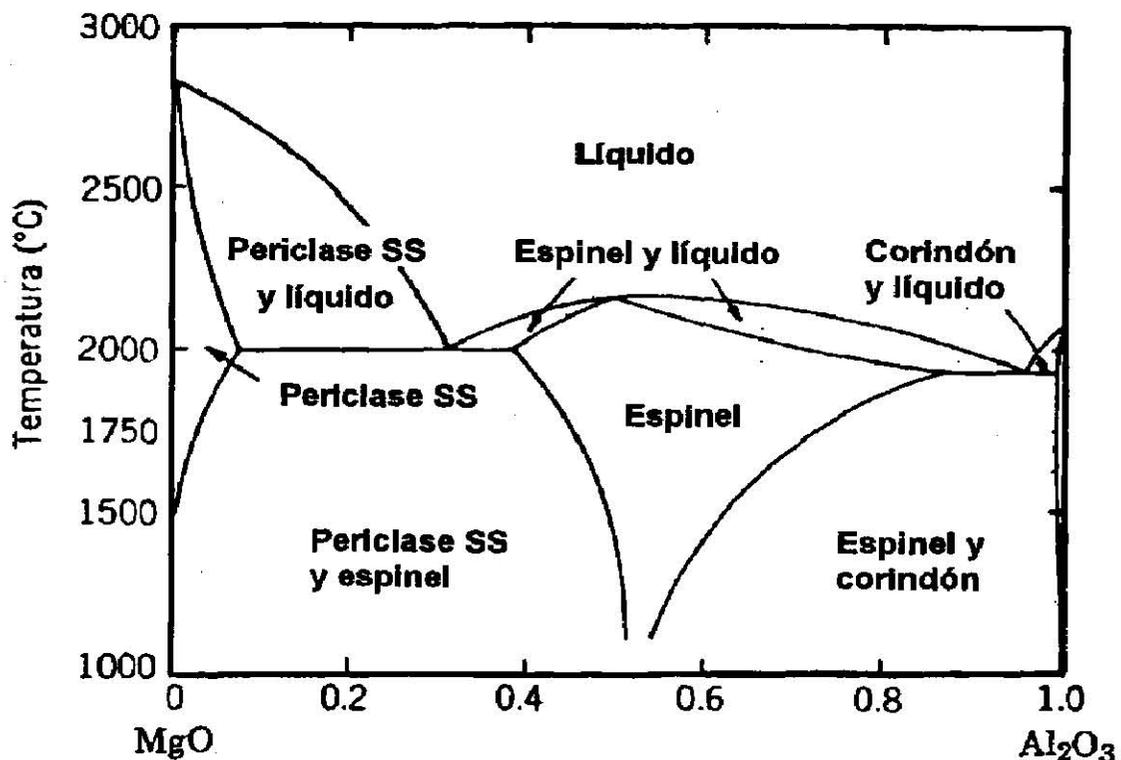


Figura 5. Diagrama de fases binario para el sistema alúmina-magnesia [13].

El espinel alúmina-magnesia se presenta a una composición molar 1:1 de Al₂O₃ y MgO, con un porcentaje de peso de 71.8% de Al₂O₃ y 28.9% de MgO. La fórmula química del espinel alúmina-magnesia es MgAl₂O₄, y su punto de fusión es de 2135°C. Se puede apreciar en el diagrama que la fase de espinel se puede presentar en una gama de composiciones muy variada, en donde los iones de oxígeno mantienen el tamaño de la celda, es decir se puede tener espinel con composiciones diferentes a la estequiométrica.

2.3 Fabricación y usos del espinel alúmina-magnesia.

La primera forma en que se produjo el espinel alúmina-magnesia a nivel industrial fue mediante hornos rotatorios [14], siguiendo el proceso que se presenta en el esquema de la Figura 6.

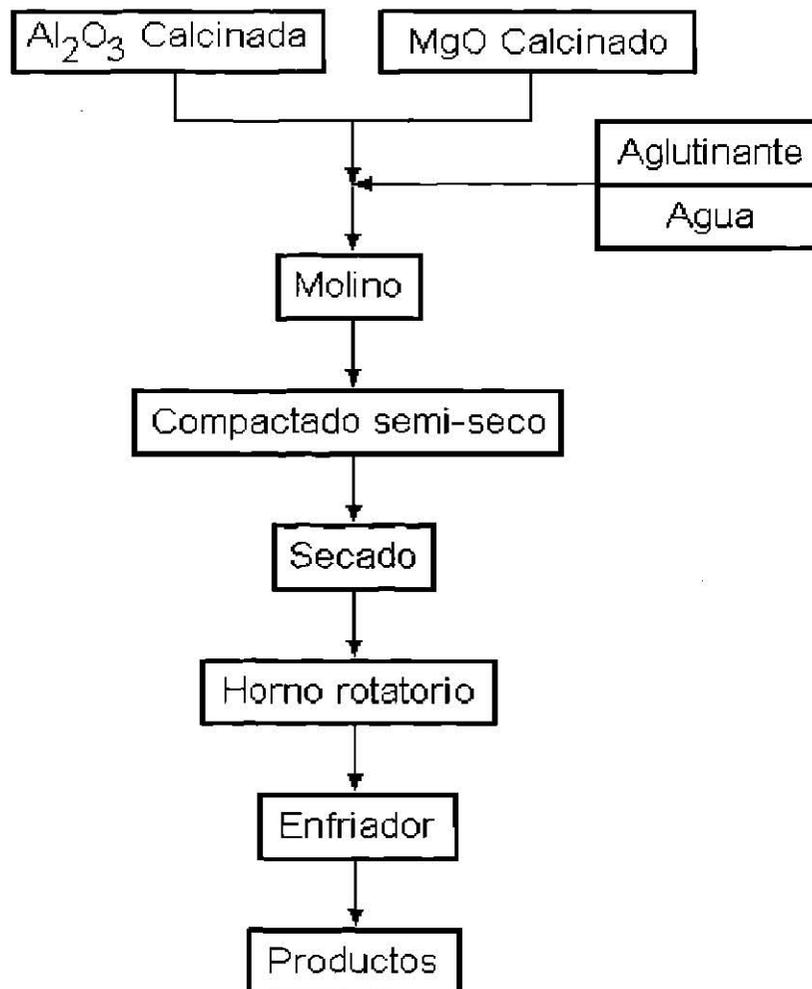


Figura 6. Producción del espinel con el uso de hornos rotatorios [15].

En un proceso más reciente, se produce espinel mediante electrofusión, en donde las materias primas son colocadas en un horno de arco eléctrico y por efecto Joule se calientan hasta temperaturas de formación del espinel. Una vez que se obtiene el espinel, se muele en diferentes tamaños para posteriormente ser sinterizado. Este proceso toma ventaja del hecho de que algunos materiales cerámicos, como la magnesia, presentan una temperatura a la cual su

conductividad eléctrica aumenta lo suficiente para sostener una corriente que caliente el material a temperaturas elevadas, cercanas a las de fusión [16].

En 1975 se utilizó el espinel por primera vez en Japón como refractario en los hornos rotatorios para la fabricación de cemento, en donde se observaron las siguientes propiedades [15]:

- 1) Menor susceptibilidad a la atmósfera del horno, los ladrillos de magnesia-cromita utilizados anteriormente se degradaban al ser reducida la cromita con los gases del horno.
- 2) Los refractarios a base de espinel no se combinan con las sales alcalinas generadas en el horno.
- 3) Hay una mayor resistencia a los esfuerzos por choque térmico que se producen cuando el horno está girando.

Además de la utilización del espinel en los hornos de fabricación de cemento, también se utilizan ladrillos de espinel y de espinel-magnesia en los hornos de producción de vidrio, donde el espinel presenta propiedades como la resistencia al ataque químico y al choque térmico. Sin embargo la utilización de ladrillos refractarios con contenidos de 100% espinel tiene un costo muy alto, por lo que para su fabricación se prefiere combinar el espinel con magnesia o alúmina, siempre que el hacerlo no afecte las propiedades necesarias en la aplicación.

2.4 Fenómeno de difusión.

La forma en que reaccionan los materiales cerámicos, como en el caso de la síntesis de espinel a partir de alúmina y magnesia, se da a través de un fenómeno conocido como difusión.

La difusión se presenta debido a que las moléculas y los átomos de un material se encuentran en constante movimiento, que es función de la

temperatura a la que se encuentren, y consiste en una vibración aleatoria. El movimiento vibratorio de los átomos les permite cambiar de posición y eventualmente desplazarse, sin embargo, el átomo únicamente puede desplazarse a los lugares que se encuentren desalojados y que sean suficientemente grandes. Los lugares que pueden ser ocupados se les llama vacancias e intersticios (Figura 7), los cuales están siempre presentes en los materiales.

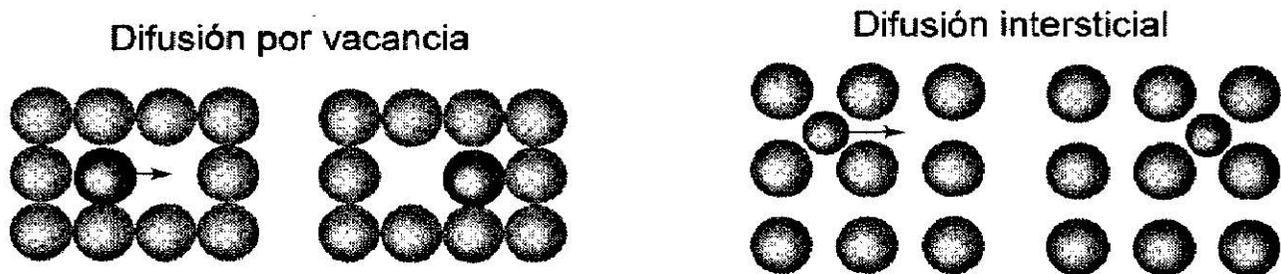


Figura 7. Tipos de difusión. Difusión entre vacancias e intersticial.

La vibración de los átomos y la existencia de los lugares a donde se pueden desplazar, es lo que permite la difusión o el movimiento de los átomos o moléculas dentro de un material.

Cuando se incrementa la temperatura de un material, la amplitud de los movimientos de vibración y distancia entre los átomos aumenta, en consecuencia el coeficiente de difusión se ve incrementado porque los átomos tienen mayor energía para saltar hacia los intersticios y las vacancias.

La relación que define el proceso de difusión es la ecuación de Arrhenius:

$$\text{Coeficiente } D = D_0 \exp^{(-Q/RT)}$$

En donde D_0 es una constante, Q es la energía de activación para el proceso de difusión, esta energía, al igual que la constante D_0 son

específicas para cada sistema; R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Como se puede apreciar, el coeficiente de difusión es función de la temperatura y por lo tanto el tiempo necesario para llevar a cabo un proceso controlado por difusión también depende de ésta. Se sabe que la reacción de formación de espinel mediante el método convencional (sólo transferencia de calor) está gobernada por difusión en fase sólida [17].

Capítulo 3. Ingeniería de microondas

3.1 Introducción.

Las ondas electromagnéticas como las microondas, constituyen una perturbación tanto eléctrica como magnética en el espacio que tiene como características cambios en la intensidad del campo eléctrico y magnético con respecto al tiempo y espacio que se repiten de manera periódica. Es decir las ondas electromagnéticas tienen una frecuencia, una longitud de onda y una amplitud (Figura 8).

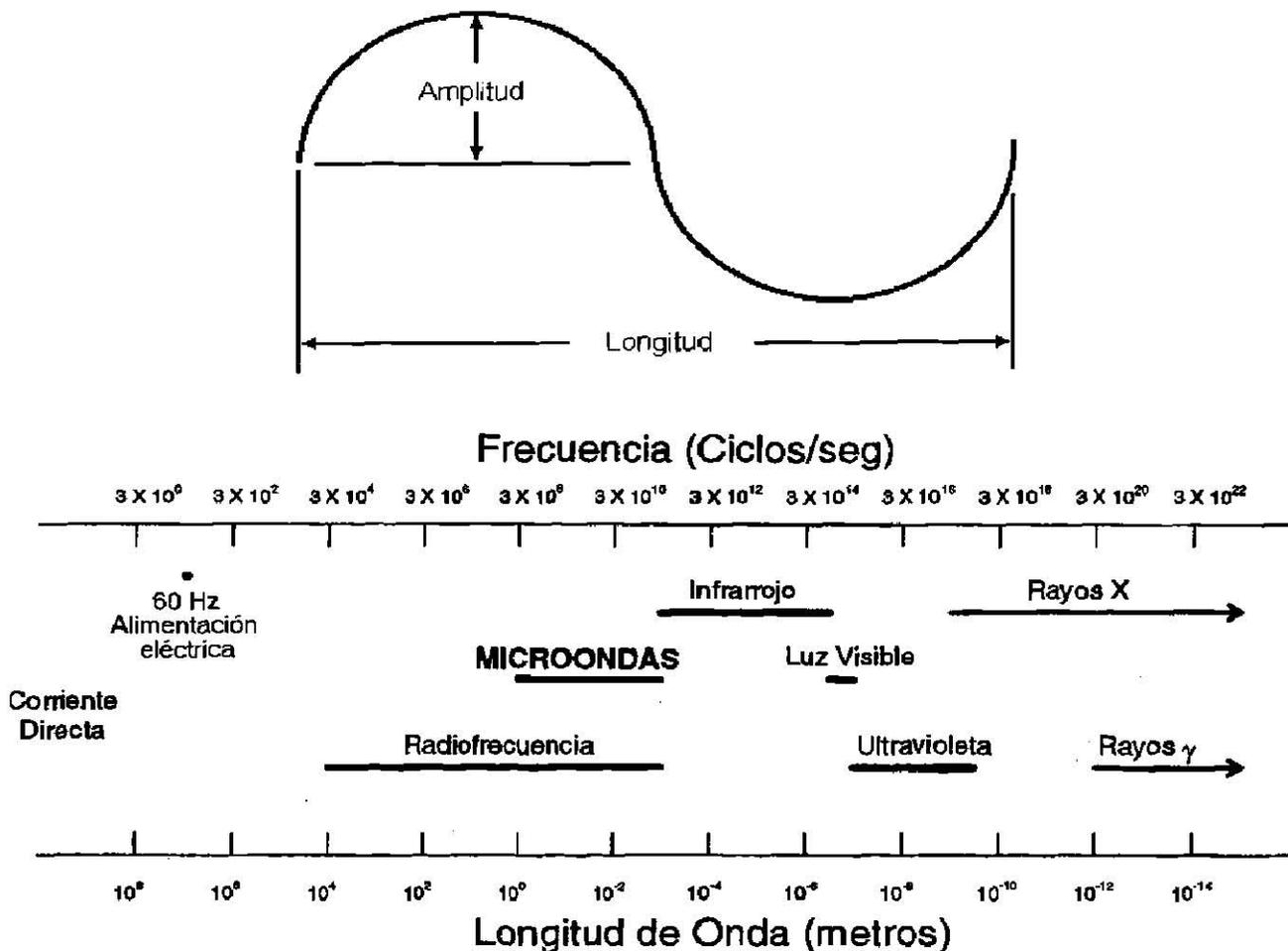


Figura 8. Representación de una onda cambiante en el tiempo y el espectro electromagnético.

Las microondas se ubican en el espectro electromagnético entre una frecuencia de 300MHz y 300GHz, con longitudes de onda comprendidas entre 1 metro y 1 milímetro.

La utilización de microondas para la generación de calor fue descubierta de "manera accidental" en 1950. Una de las primeras consecuencias de este descubrimiento fue el hecho de que se podía convertir de manera rápida la energía eléctrica en calor, además conforme se siguió observando la forma en que este calentamiento se manifestaba, se pudo ver que las microondas generaban un calentamiento uniforme a lo largo de la sección transversal de un material [18]. A partir de entonces se han seguido investigando las características que tiene el calentamiento de los materiales mediante el uso de microondas como fuente de energía, llegando inclusive a modelos que proponen la forma en que interactúan la materia y las microondas [15].

Los hornos de microondas caseros aparecieron en 1949, a partir de entonces la cantidad de aplicaciones de las microondas para la generación de calor han crecido enormemente, en la actualidad hay plantas de producción de cerámicos que cuentan con esta tecnología en sus procesos [19], en donde algunas operaciones de secado se realizan utilizando microondas.

3.2 Mecanismos de calentamiento en microondas.

Una de las formas en que se explica el calentamiento de los materiales por microondas es relacionando la interacción de los campos eléctricos y la materia, una de estas teorías se basa en que los materiales presentan un fenómeno llamado polarización, que consiste en modificar la distribución de las cargas en un material.

Al aplicar un campo eléctrico a un material dieléctrico se origina un cambio en la orientación de la carga de la partícula, esta desviación de las

cargas induce dipolos que a su vez responden al campo aplicado. A este fenómeno se le conoce como polarización. Existen varias formas de polarización, la polarización electrónica, que se produce al cambiar la distribución de la nube electrónica en el átomo (Figura 9); la polarización iónica o atómica, en donde se desplazan los iones cambiando la interacción entre ellos; otro tipo es la polarización de orientación, que se presenta cuando en el material existen dipolos permanentes (que ya existían sin la presencia del campo eléctrico) que tienden a alinearse al ser expuestos a un campo eléctrico; una última forma de polarización es la de las cargas espaciales, en la que cargas que se encuentran atrapadas en el cuerpo sobre todo en las interfaces, o discontinuidades en la materia son alteradas por el campo eléctrico [13].

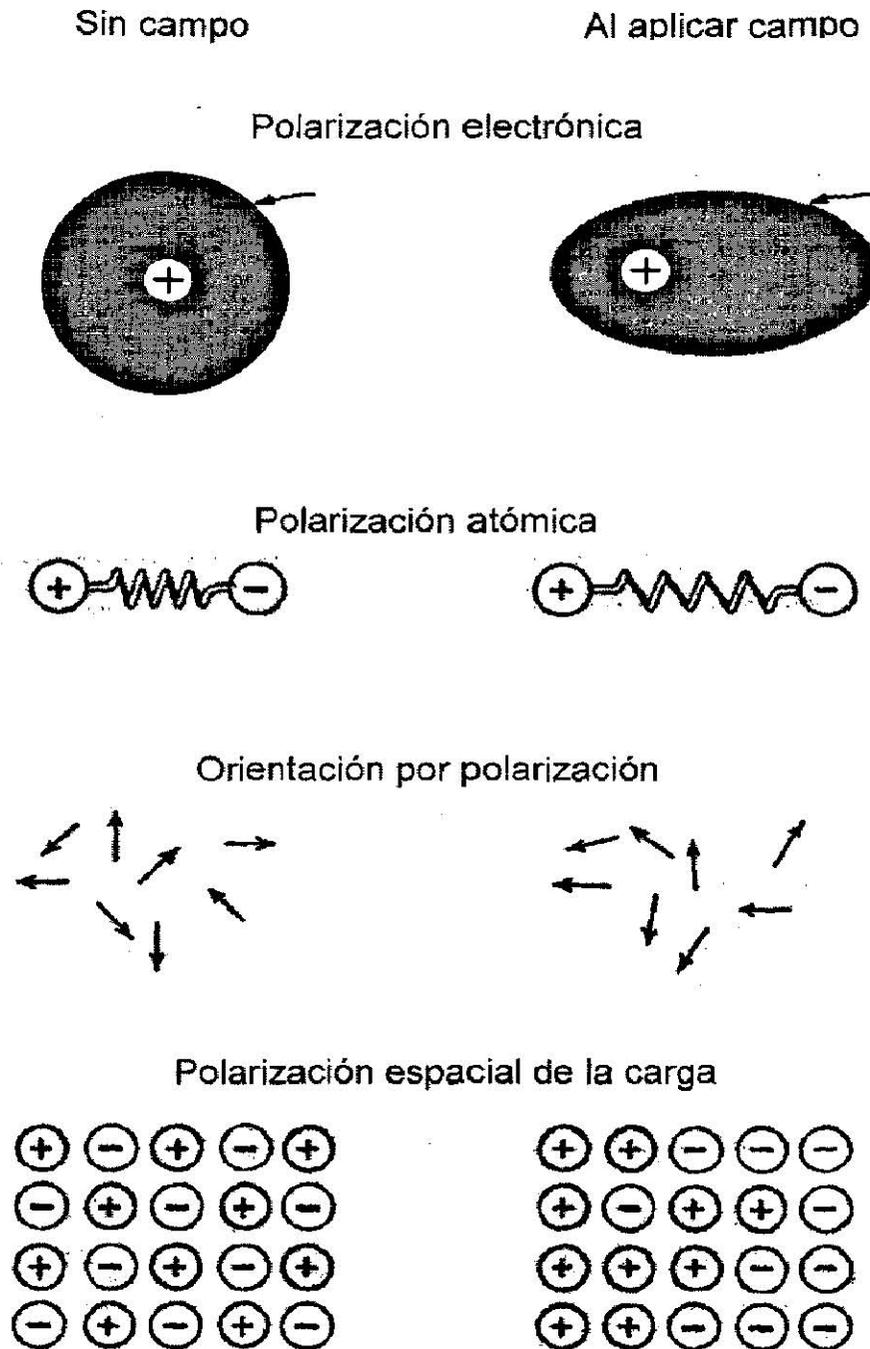


Figura 9. Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales.

La relación que existe entre el calentamiento de los materiales y el fenómeno antes descrito se presenta cuando la polarización se efectúa mediante un campo electromagnético fluctuante, se inducen dipolos, que a veces dependiendo del material y sus propiedades dieléctricas, no son capaces de regresar a su posición original durante la inversión del campo eléctrico,

teniendo como consecuencia que la polarización de los dipolos se retrasa con respecto al campo aplicado, el resultado es que la energía se transfiere al material en forma de calor [20].

Una ecuación que describe la potencia que un material puede absorber de las microondas es la siguiente:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan\delta E^2$$

P, potencia absorbida

f, frecuencia

ϵ_0 , permitividad del aire

ϵ_r , permitividad relativa

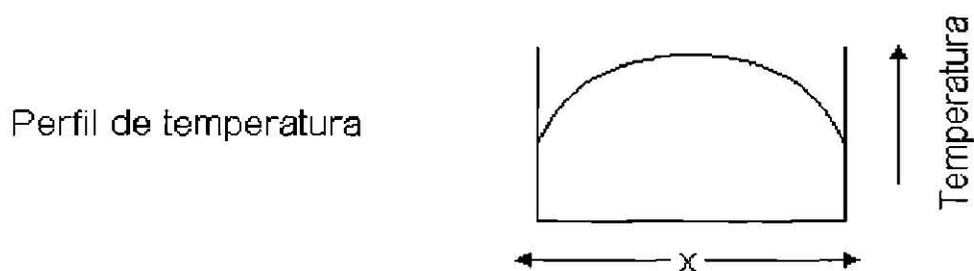
$\tan\delta$, factor de pérdida

E, campo eléctrico

3.3 Calentamiento volumétrico.

Uno de los atractivos que ofrece el calentamiento por medio de microondas es el calentamiento volumétrico, en donde todo el material genera calor por igual, este tipo de calentamiento tiene características como: una mejor distribución de temperaturas en las muestras calentadas y gradientes de temperatura reducidos en materiales de baja conductividad térmica, como los cerámicos. En la Figura 10, se hace una representación de los perfiles térmicos que se obtienen al someter un material al calentamiento mediante microondas, además se muestra el perfil de un material que es calentado mediante conducción térmica.

Calentamiento Volúmetrico



Calentamiento mediante transferencia de calor

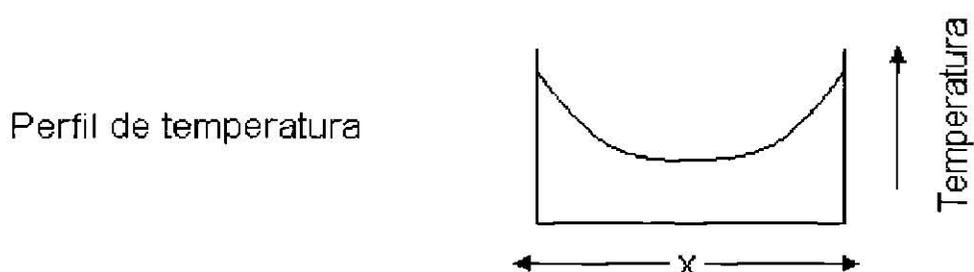


Figura 10. Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica.

El calentamiento volumétrico por medio de microondas, depende en gran medida de la distribución del campo eléctrico en la muestra. En una cavidad en un horno de microondas casero no existe una distribución homogénea del campo eléctrico, sino que hay sitios con máximos y mínimos de potencia; esta es la razón por la cual los alimentos se giran al ser calentados.

3.4 Reacción del espinel desde el punto de vista de microondas.

Se han hecho estudios de la formación de espineles $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, [1-4], en los cuales se ha observado que al momento de exponer los materiales a la energía de microondas, al principio éstos se comportan como si no estuvieran absorbiendo la energía suministrada; en algunos casos después de un período largo de tiempo, conforme la temperatura de los

materiales se va incrementando, llega un momento en que la rapidez de calentamiento y la absorción de energía se vuelven tan grandes que parece que no se pueden controlar, a este fenómeno se le conoce como corrimiento térmico (thermal runaway), y las temperaturas alcanzadas son alrededor de los 2200°C, suficientes para fundir los reactivos y conseguir una conversión total a espinel.

Pero si tratamos de ver el proceso de formación de espinel como un proceso en el cual la temperatura es controlada, tenemos que ver como se van a comportar cada uno de los materiales que están involucrados en la reacción. Por lo tanto la reacción de formación de espinel en microondas se va a dividir en al menos dos partes, el calentamiento de la alúmina y el calentamiento de la magnesia.

El calentamiento de la alúmina presenta el fenómeno de corrimiento térmico (Figura 11), es decir, hay una temperatura en la cual la absorción de energía de microondas cambia drásticamente, elevándose la temperatura hasta el punto en que se puede sinterizar [21] o fundir. Se ha detectado que la temperatura donde se da el fenómeno de corrimiento térmico es de 600°C aproximadamente.

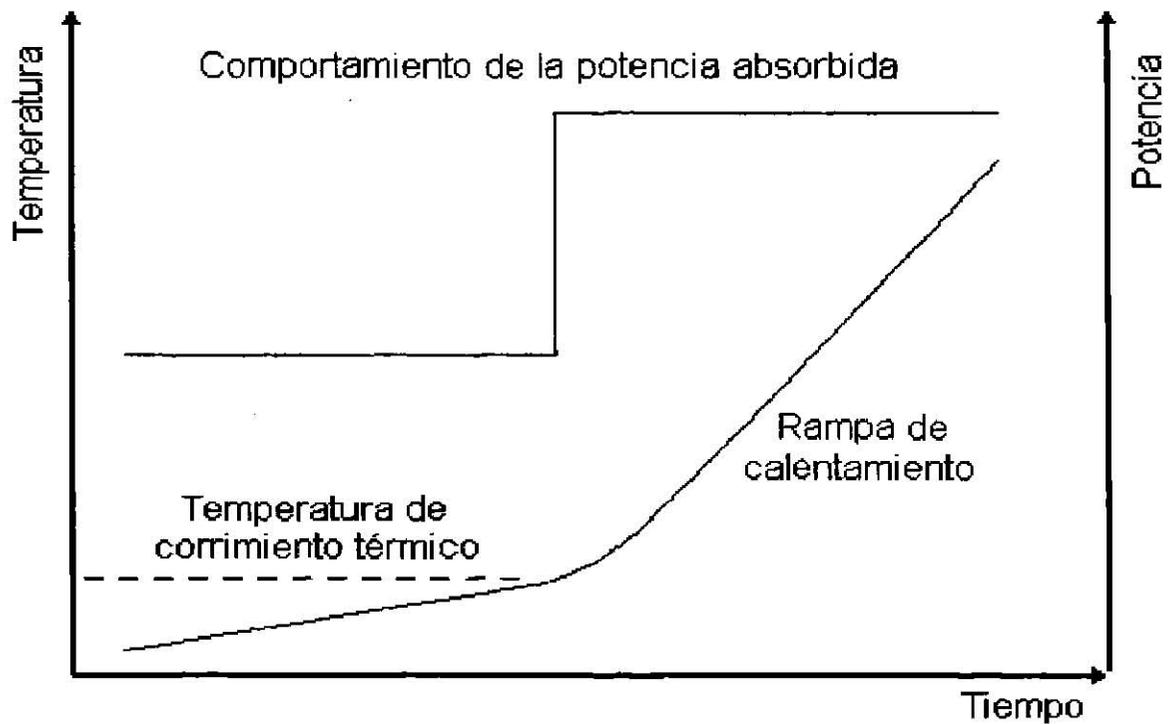


Figura 11. Comportamiento de los materiales que presentan el fenómeno de corrimiento térmico al ser calentados en microondas.

La magnesia, en cambio, presenta un comportamiento en donde la absorción de microondas se mantiene constante (Figura 12), de hecho es bastante difícil saber si también presenta el fenómeno de corrimiento térmico puesto que la pérdida de calor hacia el ambiente impide que se alcancen temperaturas muy altas. En experimentos hechos con un auxiliar de calentamiento (grafito) se pudo apreciar que a temperaturas de alrededor de 1000°C la magnesia no presentaba una ganancia de energía de microondas importante.

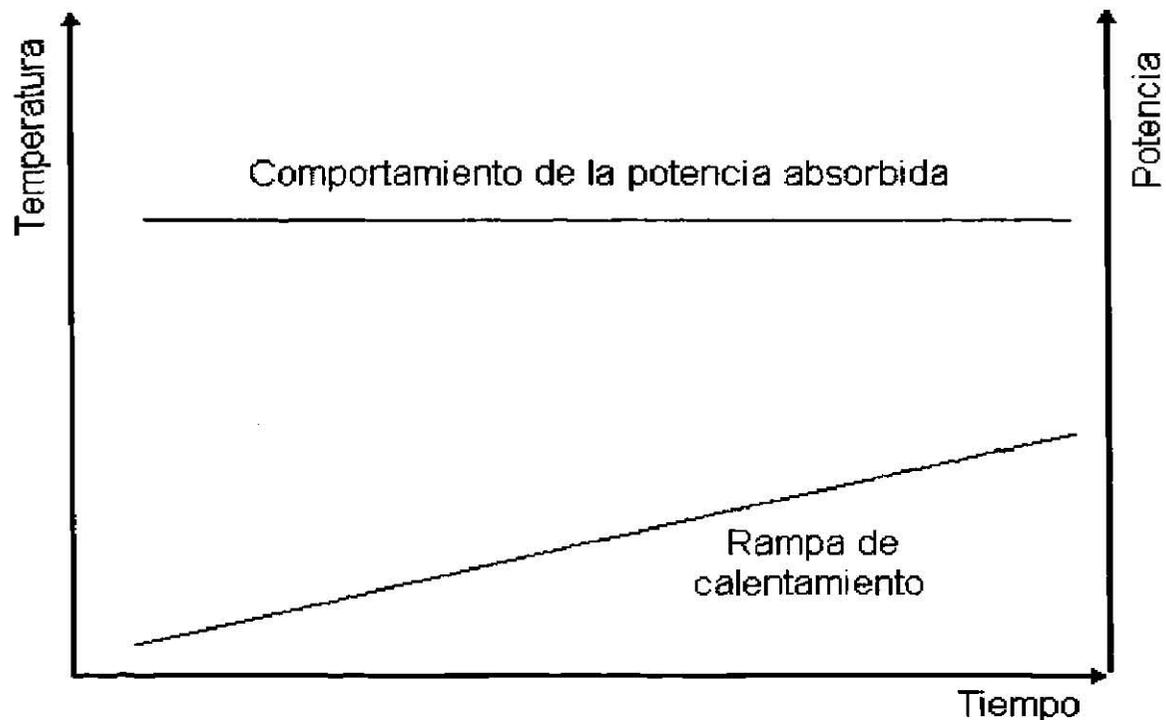


Figura 12. Comportamiento de los materiales que se calientan de manera uniforme en microondas.

En los casos en que se ha conseguido la producción de espinel alúmina-magnesia, se han seguido dos formas de procesamiento, una en la cual se van calentando los reactivos hasta que alcanzan la temperatura en que la alúmina se vuelve muy buen absorbedor, y se deja que reaccionen sin haber un control de las temperaturas alcanzadas, en la segunda forma se acelera el proceso mediante un auxiliar para el calentamiento, ya que el tiempo necesario para calentar los reactivos a la temperatura en que inicien a ser buenos absorbedores es muy largo. Se ha demostrado que el grafito no se calienta más allá de los 1000°C (aproximadamente) mediante microondas [10], por lo que no influye en el calentamiento de la alúmina y la magnesia por arriba de dicha temperatura, pero sí lleva los reactivos a una zona de temperaturas en las cuales la alúmina es buena absorbidora de microondas. En ambos casos se ha dejado que los reactivos lleguen a una temperatura elevada que se encuentra alrededor del punto de fusión (2135°C), y sólo se han hecho mediciones de

temperatura con pirometría óptica, la cual ha sido corroborada mediante la evidencia de fusión en los productos de la reacción.

Tomando en cuenta lo anterior es de esperarse que la reacción de formación de espinel alúmina-magnesia en un campo de microondas siga un camino en el cual los reactivos van a ser inicialmente calentados por medio de grafito, proceso en el cual la forma en que llega el calor a la muestra es por transferencia de calor; para que posteriormente la alúmina se vuelva absorbedor de microondas y caliente el resto de la mezcla, aquí el calentamiento es volumétrico.

3.5 Difusión en materiales expuestos a microondas.

Estudios hechos en el Oak Ridge National Laboratories [7] han tratado de explicar los mecanismos de difusión en un campo de microondas, un planteamiento es que los espacios que existen entre los granos son suficientes para que se produzca un calentamiento local debido a corrientes que se generan en las paredes de las partículas, dichas corrientes se generan por la distribución del campo eléctrico; otros factores que también pudiesen contribuir al calentamiento son las fronteras de grano y los defectos dentro los mismos granos que interactuen con el campo eléctrico.

Capítulo 4. Experimentación

4.1 Introducción.

Se ha planteado [10] que aumentar la cantidad de alúmina en la mezcla de reactivos favorece la formación de espinel, ya que ésta es la encargada de absorber la energía en el sistema. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es contestar de la mejor manera posible las preguntas que se hicieron al principio. ¿Qué pasaría si la temperatura fuese fija? Es decir, que se pudiese controlar la forma en que se calientan ambos materiales, ¿Se podría esperar la misma influencia de la alúmina sobre el grado de conversión a espinel?.

Debido a que se tiene que observar la influencia de la alúmina en una reacción expuesta a microondas, se realizaron experimentos tanto en un horno de microondas como en un horno convencional para ver realmente cual es la influencia de la adición de la alúmina y cual es la influencia de la aplicación de microondas.

Para poder comparar los resultados de una prueba hecha aplicando microondas como fuente de energía con las de una prueba convencional es necesario controlar la temperatura y verificar el tiempo que las muestras estén en proceso.

En todo experimento debe haber una o más variables que sean el resultado de las condiciones a las que se realizó el experimento, esta variable va a indicar el sentido que toma el experimento y lleva a las conclusiones. Una variable que permite comparar los resultados entre las pruebas realizadas en el horno de microondas y el horno convencional, es el porcentaje de espinel que se logra formar en condiciones similares en ambos procesos.

4.2 Composiciones utilizadas.

Como el objetivo es ver la influencia del contenido de alúmina en la producción de espinel, se utilizaron mezclas que estuviesen bastante alejadas en composición para que las diferencias en los resultados de los experimentos fuesen apreciables. Además de estas composiciones se utilizó una mezcla estequiométrica con el propósito de comparar con el espinel producido con la composición tradicional. Las tres composiciones (Tabla 1) fueron utilizadas tanto en los experimentos de calentamiento mediante microondas como en las de calentamiento convencional.

Tabla 1. Composiciones utilizadas en los experimentos.

	Alúmina (Al ₂ O ₃) % molar	Magnesia (MgO) % molar	Alúmina (Al ₂ O ₃) % peso	Magnesia (MgO) % peso
Composición 1 (estequiométrica)	50	50	71.66	28.34
Composición 2 (baja alúmina)	40	60	62.78	37.22
Composición 3 (alta alúmina)	70	30	85.51	14.49

Antes de realizar los experimentos en los que se calentarían las mezclas de alto y bajo contenido de alúmina tanto en microondas como por el método convencional, existía la necesidad de probar que dichas mezclas en verdad formaban espinel. Se realizaron una serie de experimentos preliminares utilizando cada tipo de composición, se colocaron las muestras en el horno convencional y se procesaron por dos períodos diferentes, 20 y 60 minutos a una temperatura de 1400°C, en un horno de resistencias eléctricas (calentamiento convencional). En un tiempo de 20 minutos se lograba formar suficiente espinel para ser detectado por la técnica de difracción, por lo que este tiempo fue el utilizado en el resto de las pruebas. En las Figuras 13 y 14 se muestran los difractogramas de pruebas preliminares a 1400°C para la composición tipo 1.

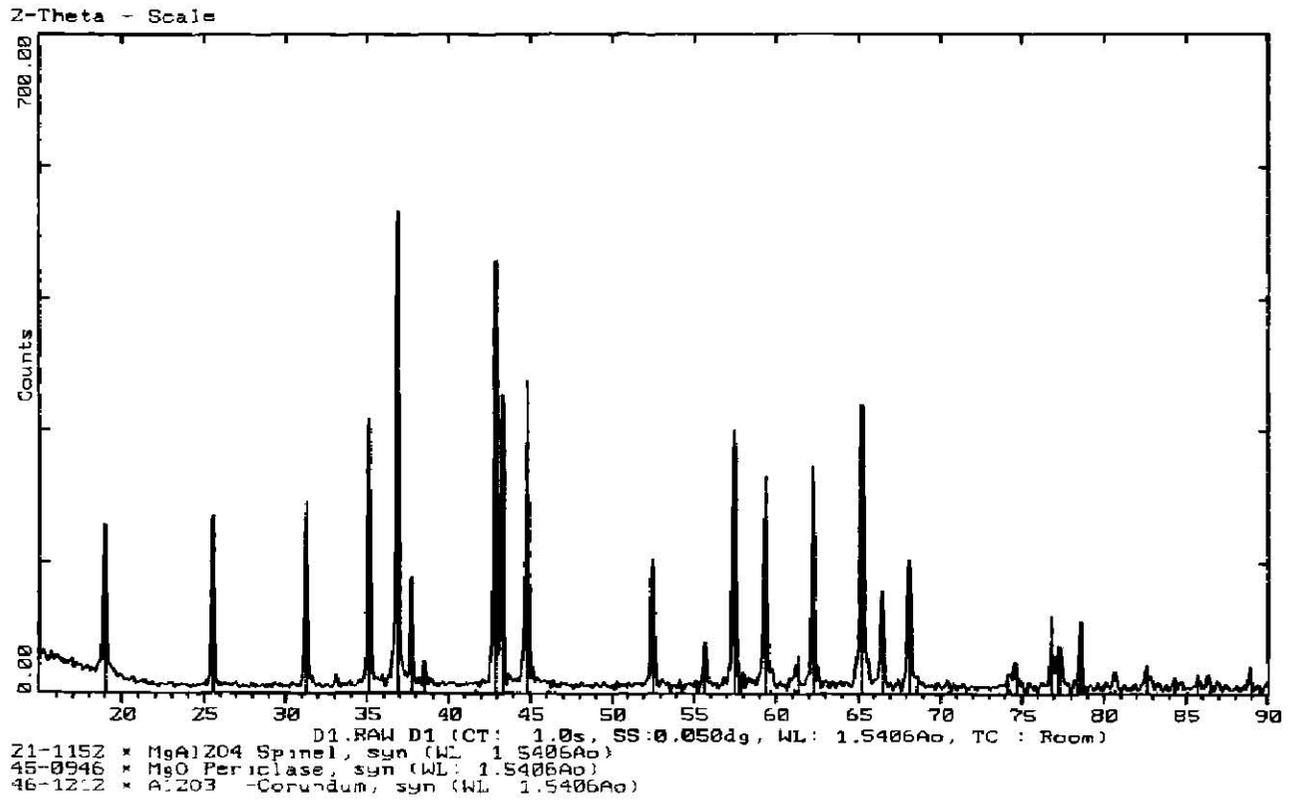


Figura 13. Difractograma de una prueba preliminar. Mezcla tipo 1 (estequiométrica) y 20 minutos de duración.

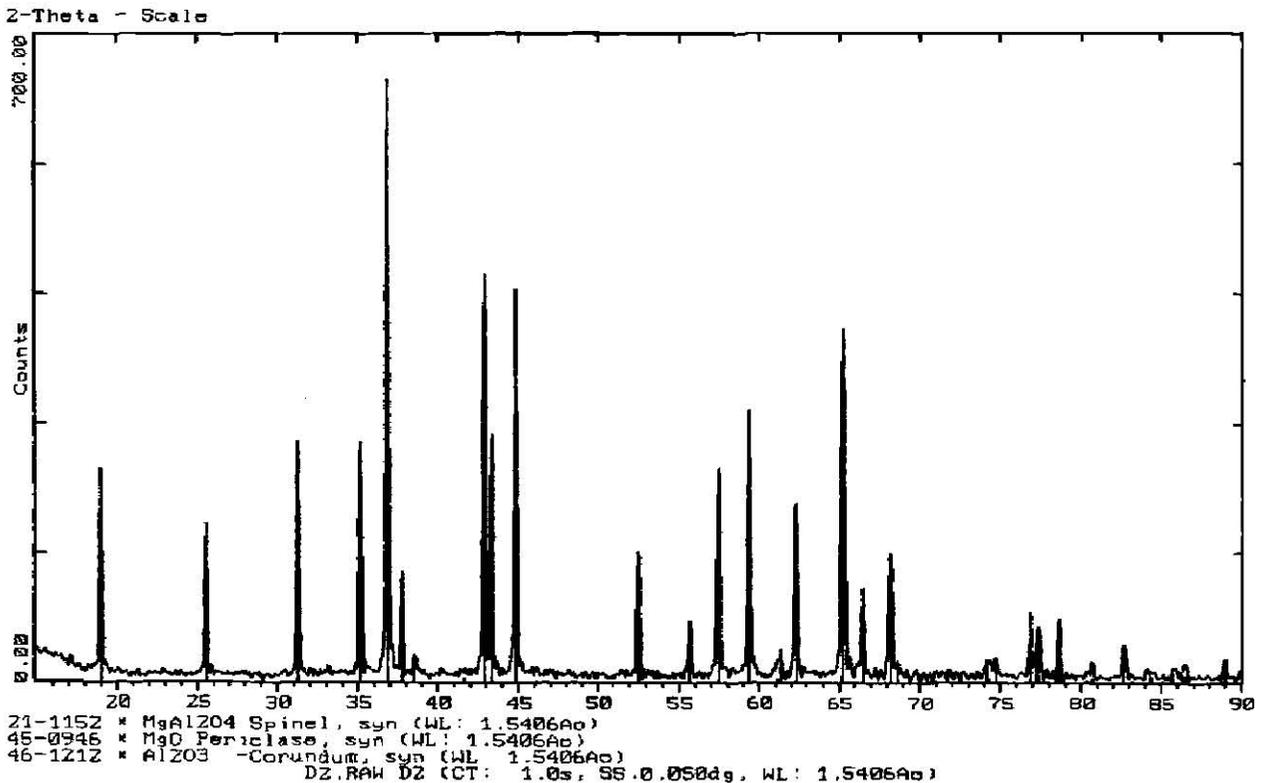


Figura 14. Difractograma de una prueba preliminar. Mezcla tipo 1 (estequiométrica) y 60 minutos de duración.

Como se explicó anteriormente, la temperatura influye enormemente en el proceso de formación de los materiales cerámicos, ya que el proceso está gobernado por el mecanismo de difusión, y por esto la temperatura en ambos procesos debe ser controlada, con la finalidad de realizar una comparación entre los resultados que sea válida.

Los experimentos en un horno de microondas presentan un problema debido a que el control de la temperatura no es fácil, tanto por la rapidez de calentamiento que se puede presentar como por la distribución de temperaturas.

4.3 Control de temperatura.

En el calentamiento mediante microondas la gran incógnita es la temperatura, la cual constituye un gran problema a resolver cuando se está diseñando un experimento. Frecuentemente se opta por hacer a un lado las mediciones de temperatura debido a las grandes diferencias que se pueden obtener por diferentes métodos, tales como la medición con termopilas de infrarrojo y fibra óptica, pirómetros ópticos, termopares [22], inclusive se pueden utilizar métodos como el insertar rápidamente un termopar una vez que se apaga el suministro de microondas, métodos indirectos como puede ser el buscar las fases que se formaron en un material al ser calentado (con lo cual sólo se puede determinar una temperatura mínima en un punto). Como se puede ver la medición de temperatura puede ser un verdadero reto en un horno de microondas, sin embargo, los fines de este experimento exigen que la temperatura sea medida y controlada.

Cuando un termopar se coloca dentro de un campo de microondas, se pueden inducir corrientes que afectan la medición de temperatura, este problema se puede corregir al aislar el termopar mediante una coraza metálica aterrizada. También se ha planteado [23] que es posible que el termopar no sea afectado por el campo de microondas, siempre y cuando la muestra que se encuentre alrededor de él sea lo suficientemente absorbidora para que no llegue energía de microondas hasta el termopar. Al hacer el arreglo del control de temperatura se tomó en cuenta lo anterior y se utilizó un termopar blindado y aterrizado, además se colocó siempre el termopar de manera que la muestra lo rodeara.

El control de temperatura se llevó a cabo mediante la colocación de un sistema de encendido/apagado con un termopar como sensor (Figura 15). En este sistema, el termopar envía la señal de temperatura a un sistema de control que enciende al magnetrón cuando la temperatura del termopar es menor a la

temperatura que se haya fijado; solamente cuando la temperatura del termopar es mayor a la que indique la perilla es cuando el magnetrón deja de funcionar.

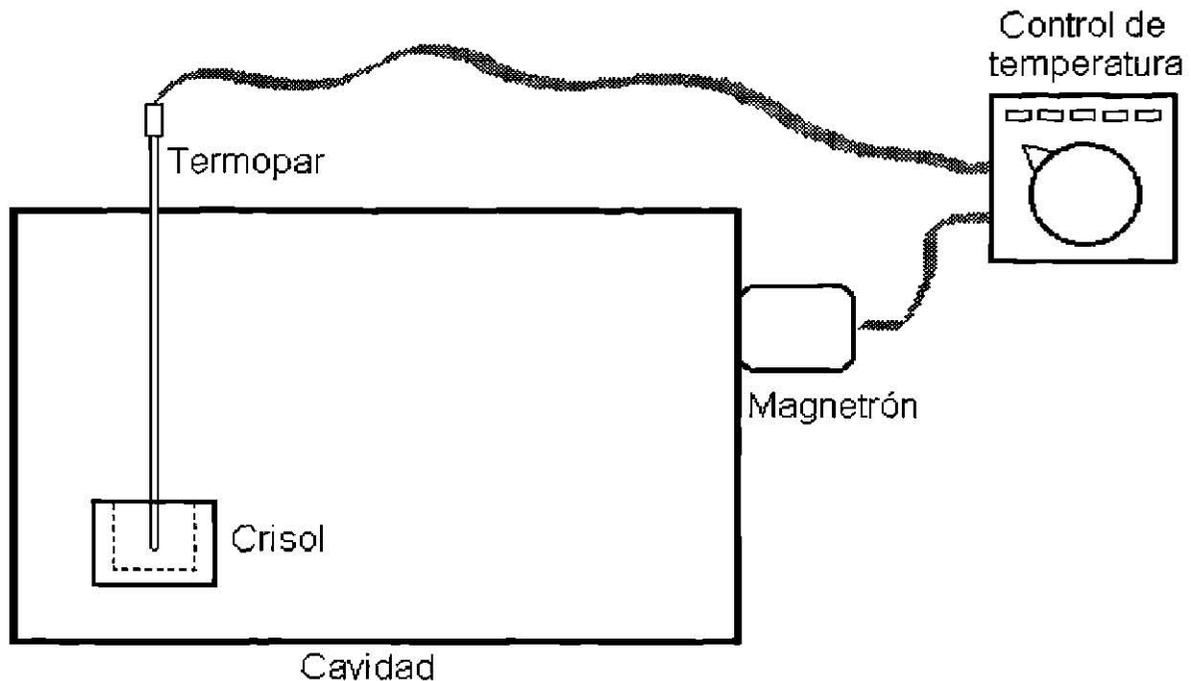


Figura 15. Esquema simplificado del sistema de control de temperatura adaptado al horno de microondas.

El sistema controlador de temperatura se probó previamente para ver si el campo eléctrico que se encontraba en la cavidad del horno de microondas afectaba el funcionamiento del termopar. Para realizar esta prueba se colocó un multímetro que medía el milivoltaje generado por el termopar, después se sometió el sistema a una serie de encendidos y apagados, cualquier salto en el milivoltaje mostrado por el multímetro durante la transición de encendido a apagado o viceversa, indicaría que existe una perturbación debida a la presencia de corrientes inducidas por el mismo campo, sin embargo no se observaron variaciones.

Una razón por la cual el termopar no se ve afectado por el campo eléctrico dentro de la cavidad es que se encuentra blindado, como consecuencia las corrientes inducidas se descargan a tierra y no llegan a los

alambres del termopar, otra explicación pudiera ser que la ubicación y orientación del termopar sea tal que el campo magnético es mínimo. Otro motivo podría ser que la propia muestra evita que las ondas lleguen al termopar [24].

Se decidió hacer experimentos a una temperatura de 1200°C, debido a que ésta era la temperatura más alta que se podía controlar de manera confiable además a temperaturas menores el espinel no se formaría en cantidades apreciables en los tiempos de prueba.

Cuando se está calentando un material como la alúmina, cuya absorción de energía de microondas a temperaturas bajas es muy pequeña, es necesario utilizar un auxiliar en el calentamiento, como puede ser el grafito. Este auxiliar permite llevar la temperatura de la mezcla rápidamente a un nivel donde sea absorbidora de microondas. La temperatura máxima que alcanza el grafito al ser expuesto a microondas es de alrededor de los 1000°C [10], por lo que no afecta al calentamiento de la mezcla más allá de esta temperatura.

4.4 Experimento en horno de microondas.

Antes de poder realizar las pruebas en el horno de microondas fue necesario encontrar la zona de mayor calentamiento, por lo que se colocó la muestra en varias posiciones y se observó la rapidez con la que se calentaba. El sitio en que se apreciaba el calentamiento más rápido corresponde a un máximo local de campo eléctrico, por lo que las muestras fueron colocadas en ese lugar dentro de la cavidad del horno. Este sitio se localizaba en la punta del termopar como se muestra en la Figura 16.

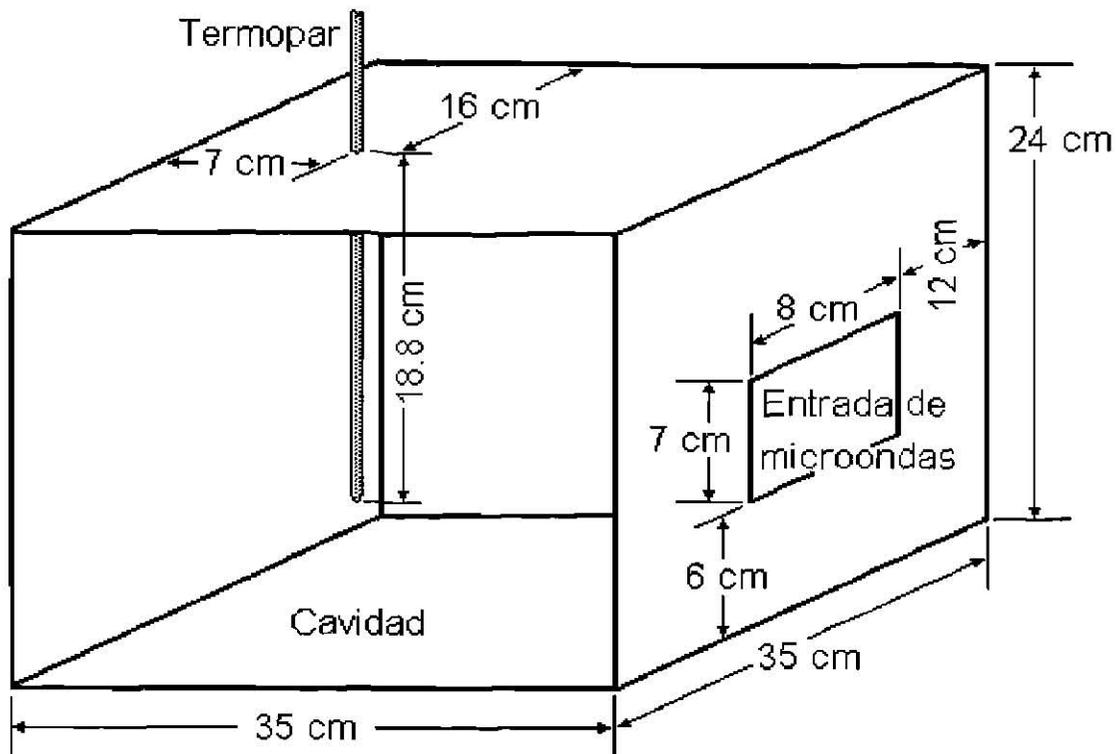


Figura 16. Esquema de la cavidad del horno de microondas y la ubicación del termopar.

Una vez que la zona de calentamiento fue ubicada se procedió a hacer las pruebas en el horno de microondas utilizando las mezclas 1, 2 y 3 en pruebas individuales. La colocación de cada mezcla fue la que se mencionó anteriormente. En cada una de las pruebas se utilizaron 20 gramos de la mezcla correspondiente y el lecho de grafito fue de 1 gramo.

En trabajos previos [8, 25] se ha demostrado que la masa de grafito utilizada no es suficiente para calentar la mezcla hasta la temperatura en que se pueda formar espinel, en este caso 1200°C .

El arreglo completo de reactivos, termopar, crisol y grafito se muestra en la Figura 17. El grafito se calienta rápidamente al ser expuesto a microondas, y si se colocaba el termopar en contacto directo con el grafito, el sistema controlador de temperatura registraría una temperatura muy alta que

corresponde solamente a una pequeña masa de la muestra. En cambio con el arreglo utilizado, la medición de la temperatura es más representativa.

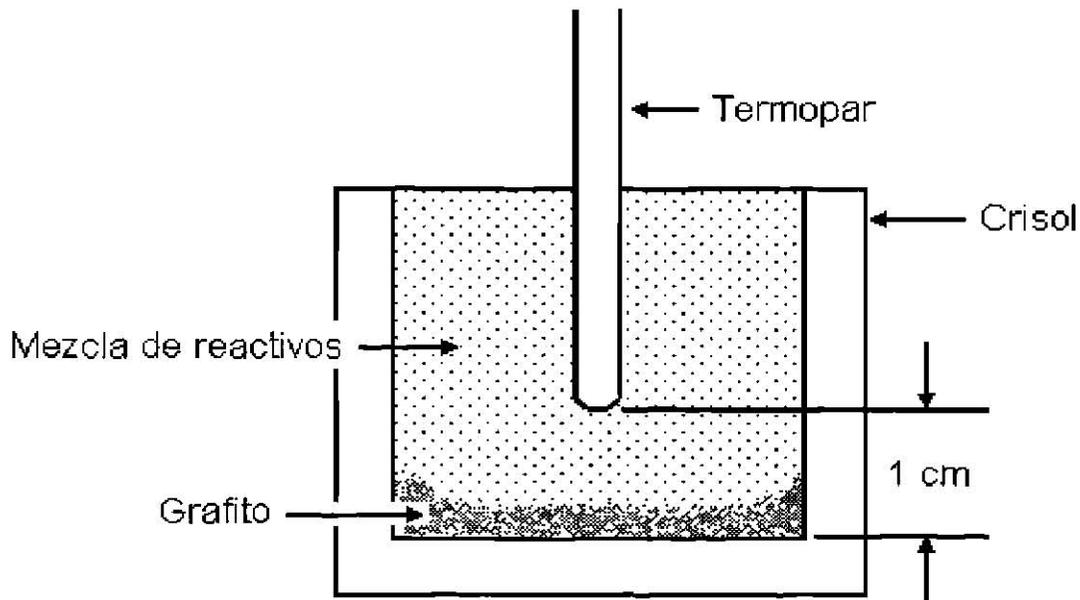


Figura 17. Arreglo de termopar, grafito, crisol y mezcla para las pruebas en el horno de microondas.

La utilización de lana mineral como aislante fue necesaria, porque sin ésta la temperatura de la muestra no podía ser elevada debido a las grandes pérdidas de calor.

Se utilizaron crisoles de alúmina, ya que están hechos de uno de los materiales que se utilizan en el experimento y resisten muy bien el choque térmico y las temperaturas alcanzadas. Una desventaja de estos crisoles es que también pueden calentar la mezcla que contienen, pero este calentamiento se puede compensar un poco con las pérdidas de calor con el ambiente.

El sistema de control de temperatura se encendió, al mismo tiempo que el horno de microondas, se tomó el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de 1200°C. Además se fue regulando el ritmo de calentamiento de la muestra, porque si se dejaba calentar muy rápido, el fondo del crisol (donde

se encontraba el grafito) se podía fundir mucho antes de que el termopar alcanzara la temperatura de 1200°C.

La forma en que se controló el ritmo de calentamiento fue la siguiente: se colocaba la perilla del control a 100°C (una vez que el termopar detectara esa temperatura el microondas se apagaba) y se esperaba a que la temperatura del termopar alcanzara los 150°C, en ese momento se movía la perilla a 200°C (lo que encendía de nuevo el horno de microondas) y se repetía el procedimiento de esa manera cada 100°C hasta los 1000°C. Una vez que se alcanzaban los 1000°C se dejaba que la muestra se calentara con el horno de microondas encendido hasta la temperatura de 1200°C. El procedimiento anterior permitió que la temperatura de la muestra aumentara de manera uniforme.

Una vez que se alcanzaba la temperatura de 1200°C, la perilla del control de temperatura se mantenía en la misma posición, de tal manera que el sistema controlador de temperatura encendía y apagaba el horno de microondas automáticamente para sostener la temperatura en el intervalo de los 1200°C. A partir de este momento se mantuvo la temperatura por un período de 20 minutos. Al término del tiempo de la prueba se apagó el horno y se dejó enfriar el conjunto de mezcla-crisol-aislante al aire.

4.5 Experimento con horno convencional.

A diferencia del calentamiento por microondas, en el que la forma en que éste se lleva a cabo depende fuertemente del material, el calentamiento convencional no depende tan fuertemente del material a calentar.

Para realizar los experimentos se utilizó un horno de resistencias eléctricas que cuenta con un sistema de control de temperatura de encendido/apagado y un termopar integrado. Las muestras se colocan en el interior del horno por la parte superior (Figura 18).

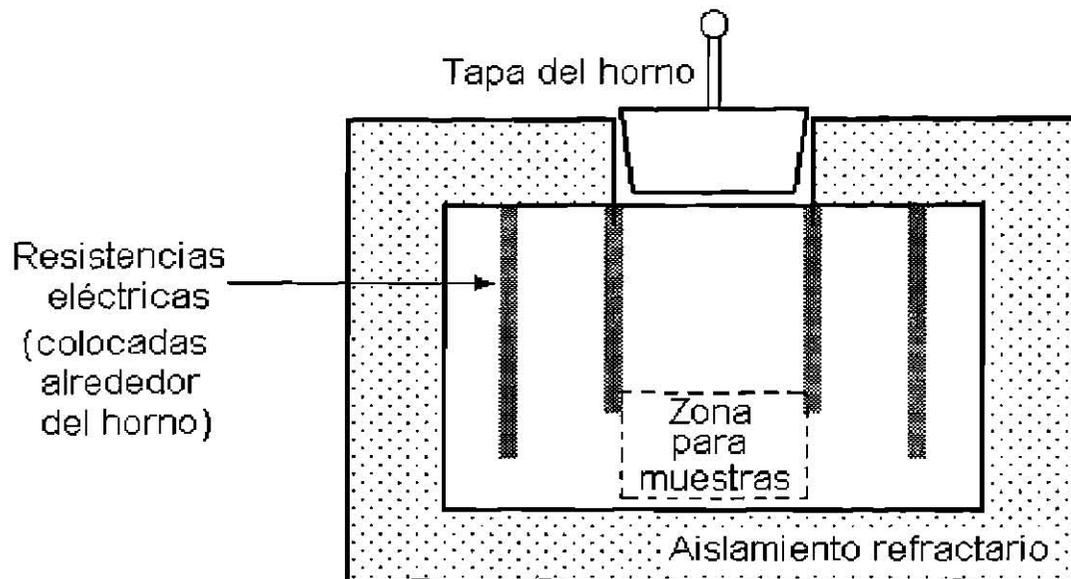


Figura 18. Esquema simplificado del horno utilizado en las pruebas para calentamiento por método convencional.

En los experimentos de calentamiento convencional se utilizaron las mismas composiciones que en los experimentos en el horno de microondas. Se prepararon tres crisoles con 20 gramos de las mezclas 1, 2 y 3 respectivamente.

Para saber con mayor precisión la temperatura en que se encontraban las muestras, al igual que obtener una gráfica de calentamiento, se insertó un termopar dentro del crisol que contenía la mezcla tipo 3 (Figura 19).

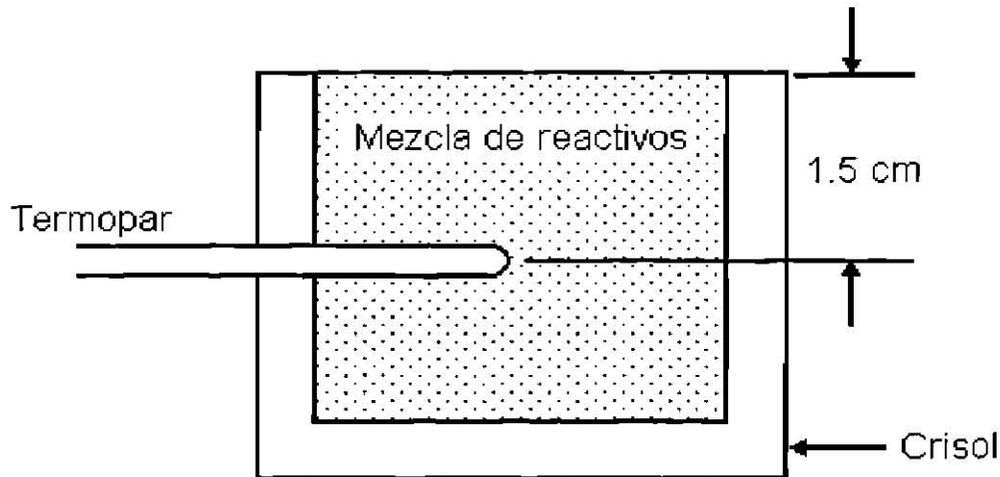


Figura 19. Arreglo del termopar mezcla (sólo composición tipo 3) y crisol utilizado en las pruebas en el horno convencional.

La prueba se realizó colocando las tres muestras dentro del horno, que ya se encontraba a 1200°C , se esperó a que la temperatura en el centro de la muestra llegase a 1175°C , en ese momento se comenzaron a contar los 20 minutos que duraría la prueba, una vez transcurrido este intervalo de tiempo se retiraron las muestras del horno, se cubrieron con lana mineral y se dejaron enfriar al medio ambiente. No se esperó a que la muestra alcanzara los 1200°C porque el tiempo necesario era muy largo, los efectos de la difusión ya estarían presentes y no sería posible hacer una comparación válida; además el controlador de temperatura en el horno de microondas tampoco podía detectar cambios más pequeños a 20°C .

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Introducción.

En esta sección se revisan y comparan los resultados de ambos tipos de procesamiento, se consideran los procesos térmicos así como los resultados de análisis de composición química.

5.2 Separación de las muestras procesadas en horno de microondas.

Una vez que las muestras se encontraban a temperatura ambiente se separaron en tres zonas (superior, media e inferior), y para asegurarse de que la muestra a ser analizada haya estado lo mas cerca posible de la temperatura del experimento (1200°C) sólo se tomaron las zonas medias, las cuales eran las que habían estado más cerca del termopar.

Al momento de retirar las muestras se pudo apreciar que la parte superior se encontraba en polvo, la parte media estaba parcialmente sinterizada y la zona más próxima al grafito, la parte inferior, estaba sinterizada y con zonas de fusión. En la Figura 20 se presenta un esquema de las zonas que fueron encontradas dentro de la muestra y la forma probable del perfil térmico que se generó dentro de la muestra durante el calentamiento.

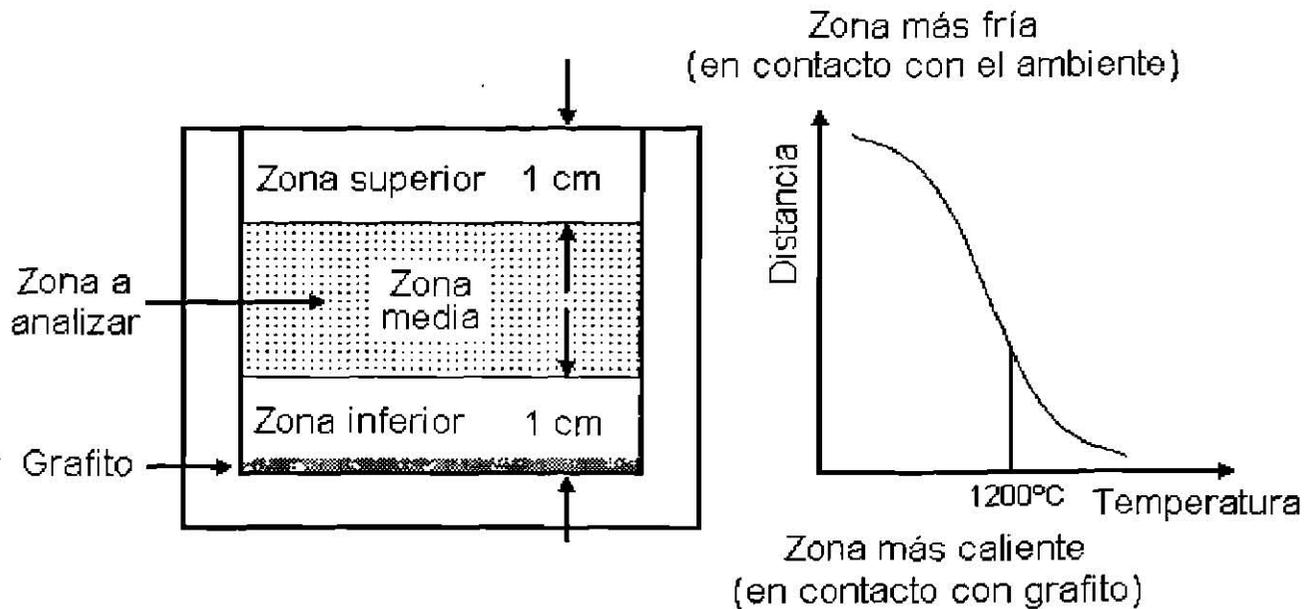


Figura 20. Diagrama que muestra la forma en que fueron separadas las muestras procesadas en el horno de microondas y un perfil térmico supuesto a partir de las observaciones.

5.3 Separación de las muestras procesadas en horno convencional.

Las muestras que se analizaron en este caso se tomaron de la zona más próxima al lugar donde se encontraba el termopar. Al igual que las muestras que se procesaron por medio de microondas, estas muestras se dividieron en tres secciones, mientras se estaba tomando la muestra se observó que el grado de sinterización era muy parecido a lo largo del crisol, lo que indica que la temperatura fue uniforme.

5.4 Análisis de historia térmica.

A partir de los datos que se tomaron según las divisiones del sistema de control de temperatura, se pueden construir las siguientes curvas que corresponden a las muestras que fueron calentadas en el horno de microondas (Figura 21).

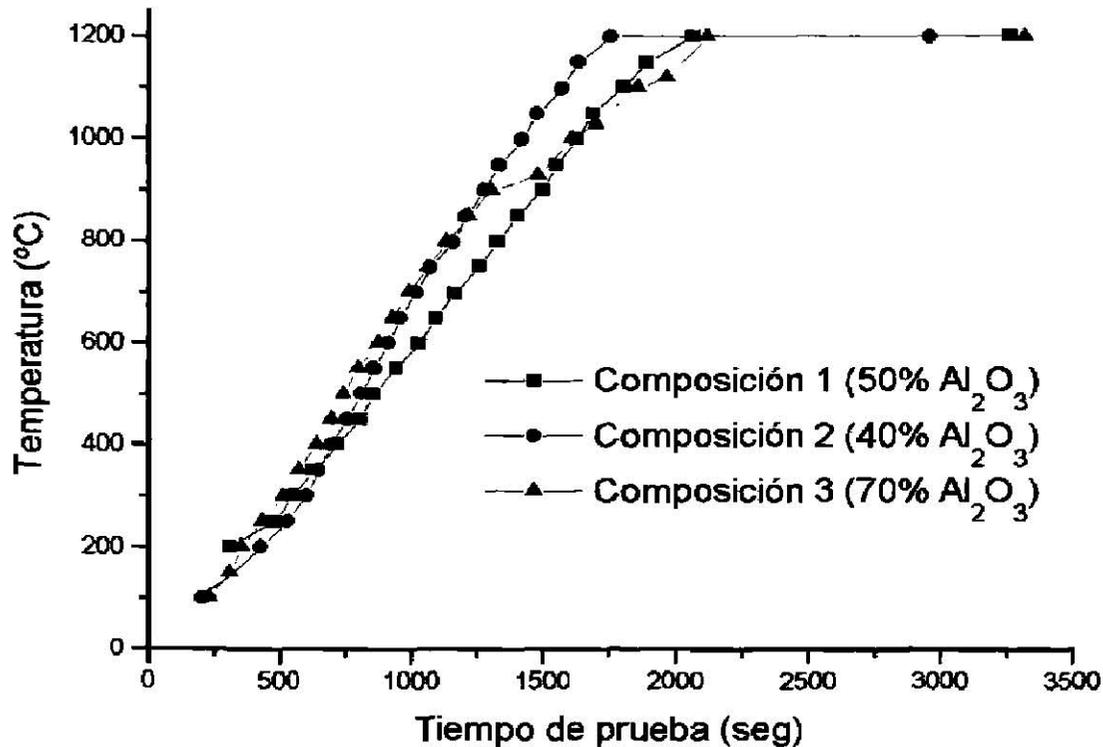


Figura 21. Calentamiento para las pruebas procesadas mediante microondas.

Con los valores de temperatura, se construye la curva de calentamiento para las muestras procesadas de manera convencional. Al sobreponer los resultados de ambos procesos, para la composición tipo 3, se aprecia que ambos llegaron a la temperatura de 1200°C (Figura 22); y al realizar una comparación de las curvas de calentamiento y de permanencia mediante un ajuste en el que los finales de las pruebas coincidan, se puede notar que a temperaturas altas (por arriba de los 1000°C), ambos procesos presentan curvas similares (Figura 23), por encima de esta temperatura la difusión en fase sólida es mucho mayor que a temperaturas inferiores.

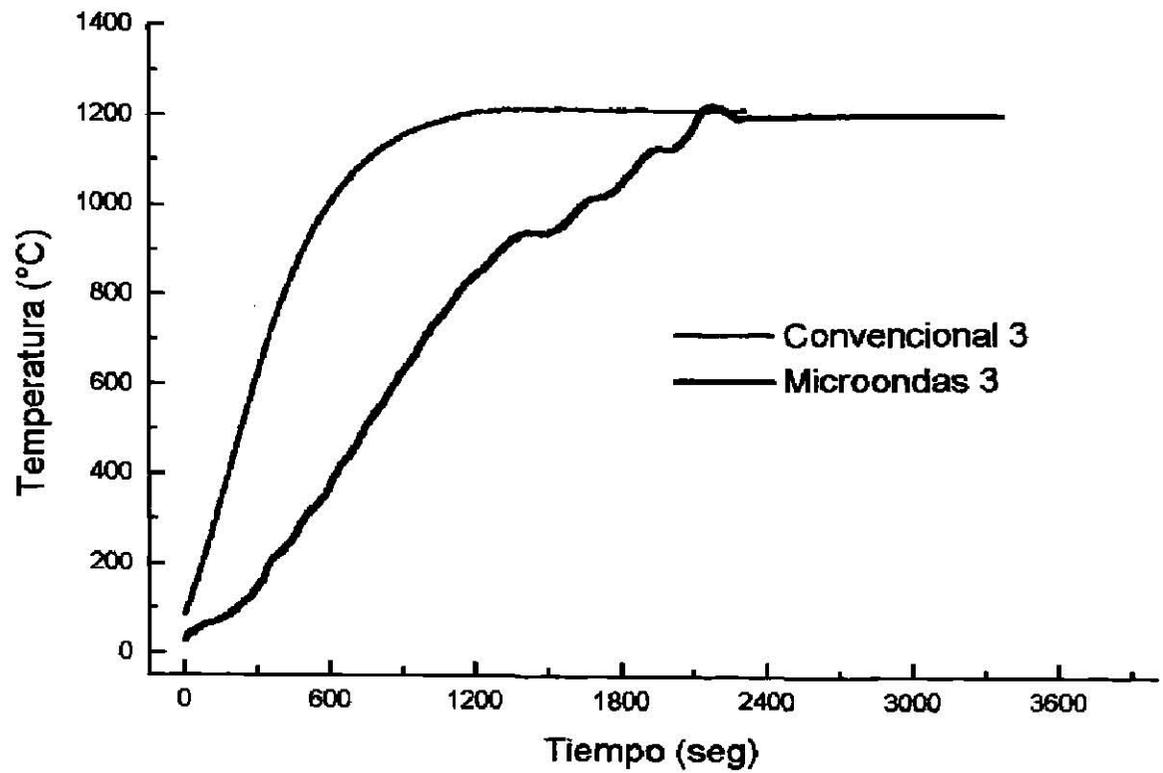


Figura 22. Calentamiento para las pruebas en horno convencional y de microondas para la composición tipo 3.

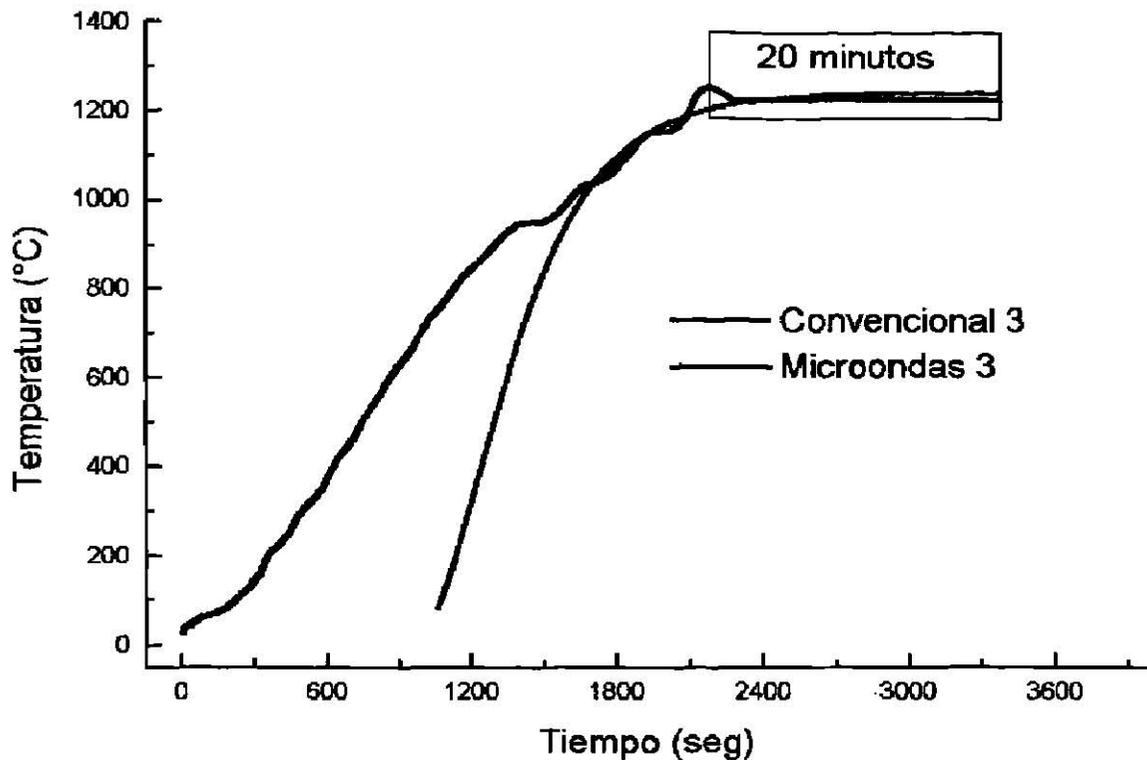


Figura 23. Calentamiento y permanencia de las pruebas realizadas en horno de microondas y convencional con la mezcla tipo 3 (curva ajustada).

Como se puede apreciar en la Figura 22, el calentamiento en el horno convencional fue más rápido, ya que éste está gobernado por transferencia de calor, en cambio el calentamiento en el horno de microondas fue limitado a escalones de 100°C. Esta situación afecta la historia térmica de las muestras, sin embargo para justificar una comparación entre ambos procesos hay que efectuar las siguientes consideraciones:

- 1) El tiempo que las muestras permanecen a una temperatura superior a los 1000°C es el mismo, es aquí donde se llevará a cabo el proceso de formación de espinel.
- 2) En el calentamiento convencional toda la muestra se encuentra alrededor de los 1000°C después de 10 minutos y en la prueba con microondas toma más tiempo llegar a los 1200°C debido a que el calentamiento fue limitado por un

sistema de control, sin embargo la curva de temperatura que se genera a partir de los 1000°C utilizando microondas indica que la cantidad de energía que toma el sistema es aproximadamente la misma en ambos procesos de calentamiento, inclusive mayor cuando se utilizan microondas, puesto que se encuentran zonas de fusión en la zona inferior, evidencia de que se alcanzó una temperatura mayor a los 2000°C.

5.5 Análisis químico.

Una vez que se contaba con las muestras y sabemos, en base a las consideraciones anteriores, que fueron procesadas por el mismo tiempo y a una misma temperatura, se procedió a hacer los análisis para determinar la cantidad de espinel que se había formado.

Sabemos de antemano que la cantidad máxima posible de formación de espinel depende de las proporciones de los reactivos en las mezclas, dichas cantidades se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidad máxima de espinel que se puede formar a partir de las mezclas.

Composición	Cantidad máxima de espinel que puede formarse
	(% en moles)
1	100
2	80
3	60

Sin embargo por los tiempos y las temperaturas a las que fueron procesadas las muestras, es difícil que haya una reacción completa de los reactivos. Como se vio anteriormente, en las pruebas preliminares a 1400°C no se pudo obtener una reacción total a espinel.

Cuando se trata de analizar la composición de materiales cerámicos uno de los métodos de elección es la difracción de rayos X, este método ofrece la ventaja de poder identificar las diferentes estructuras cristalinas presentes en la misma. El método de difracción de rayos X se fundamenta en la ley de Bragg, en la que se plantea que las diferentes estructuras atómicas difractan los rayos X incidentes a diferentes ángulos, ya que el ángulo de difracción depende de la distancia entre los planos atómicos mediante la siguiente relación:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

λ , longitud de onda de los rayos X

d_{hkl} , distancia entre planos atómicos

θ , la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz.

Cuando se realiza un análisis mediante difracción de rayos X, se hace incidir un haz de rayos X en la muestra, mientras que ocurre esto un detector de rayos X se mueve alrededor de la muestra para determinar a que ángulos está difractando la muestra, a partir de los datos que se obtienen se construye una gráfica que se le conoce como difractograma. En un difractograma o patrón de difracción se grafica en un eje el ángulo, medido en 2θ , contra la intensidad de los rayos X difractados en ese ángulo; y como cada compuesto químico tiene un arreglo atómico diferente, los patrones de difracción son únicos.

Existen ciertas limitantes para el procedimiento de análisis mediante rayos X, una es que sólo se pueden analizar muestras que tengan un arreglo cristalino debido a que las fases amorfas no son detectadas; otra limitante es que concentraciones menores al 5% no pueden ser interpretadas correctamente porque difractan con una intensidad tan pequeña que se confunden con el ruido.

Al realizar el análisis mediante difracción de rayos X de las muestras procesadas en los experimentos, se obtuvieron los siguientes difractogramas que corresponden a cada una de las muestras que se mencionan al pie de las gráficas (Figuras 24 a 29).

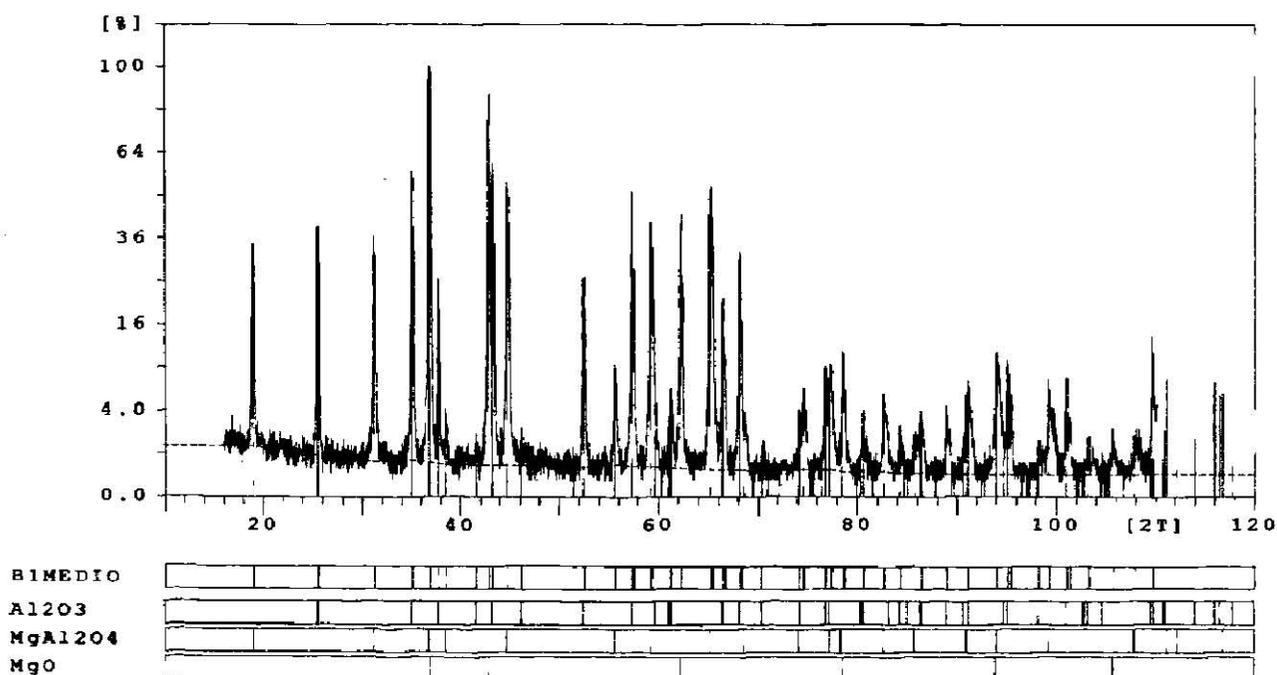


Figura 24. Difractograma de la mezcla tipo 1 procesada convencionalmente.

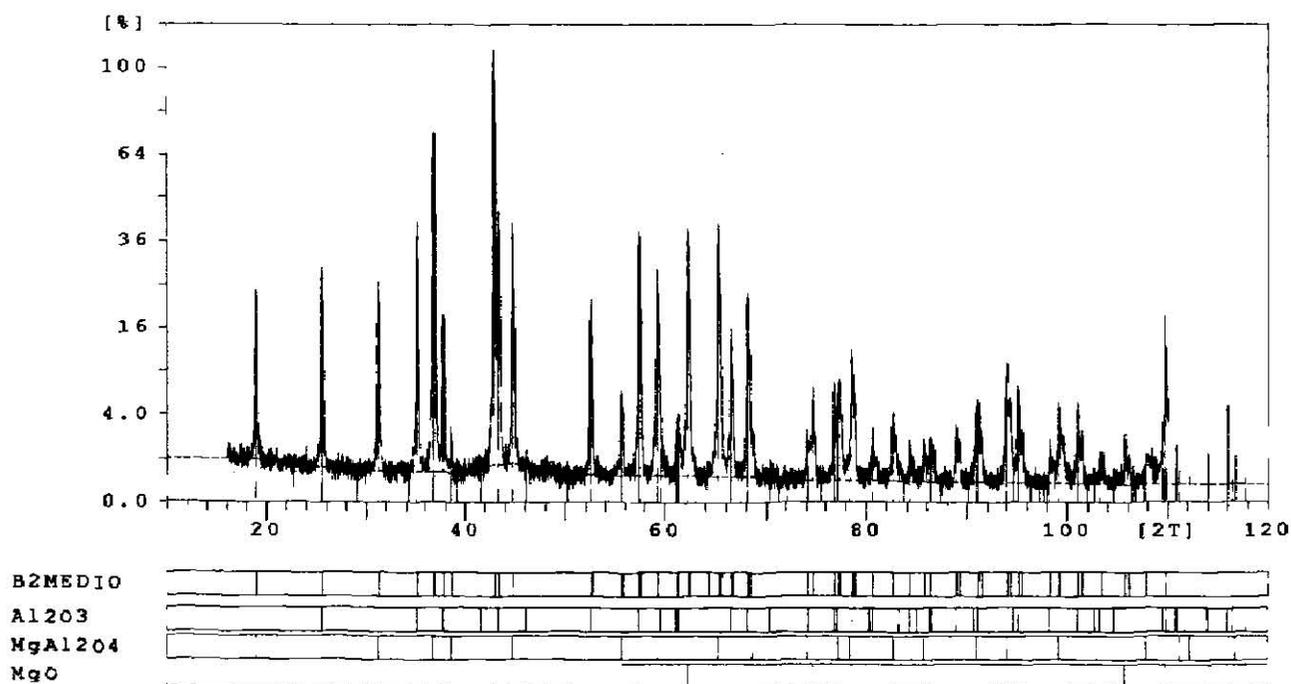


Figura 25. Difractograma de la mezcla tipo 2 procesada convencionalmente.

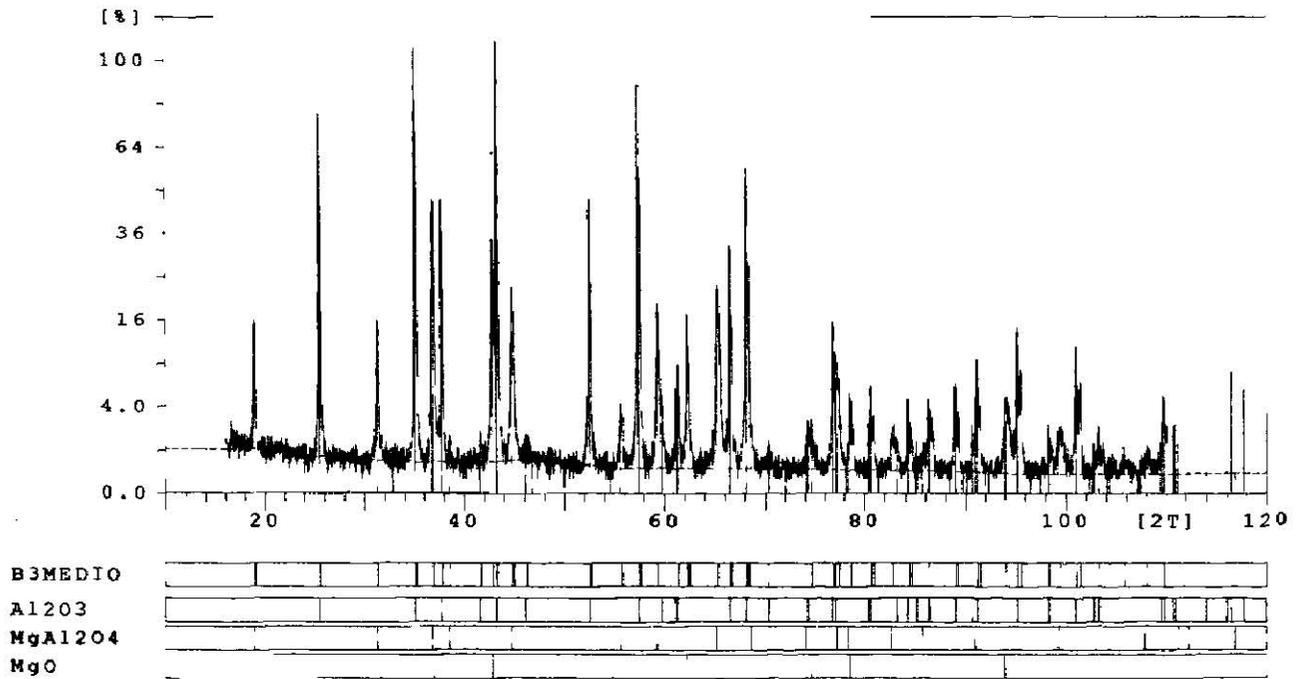


Figura 26. Difractograma de la mezcla tipo 3 procesada convencionalmente.

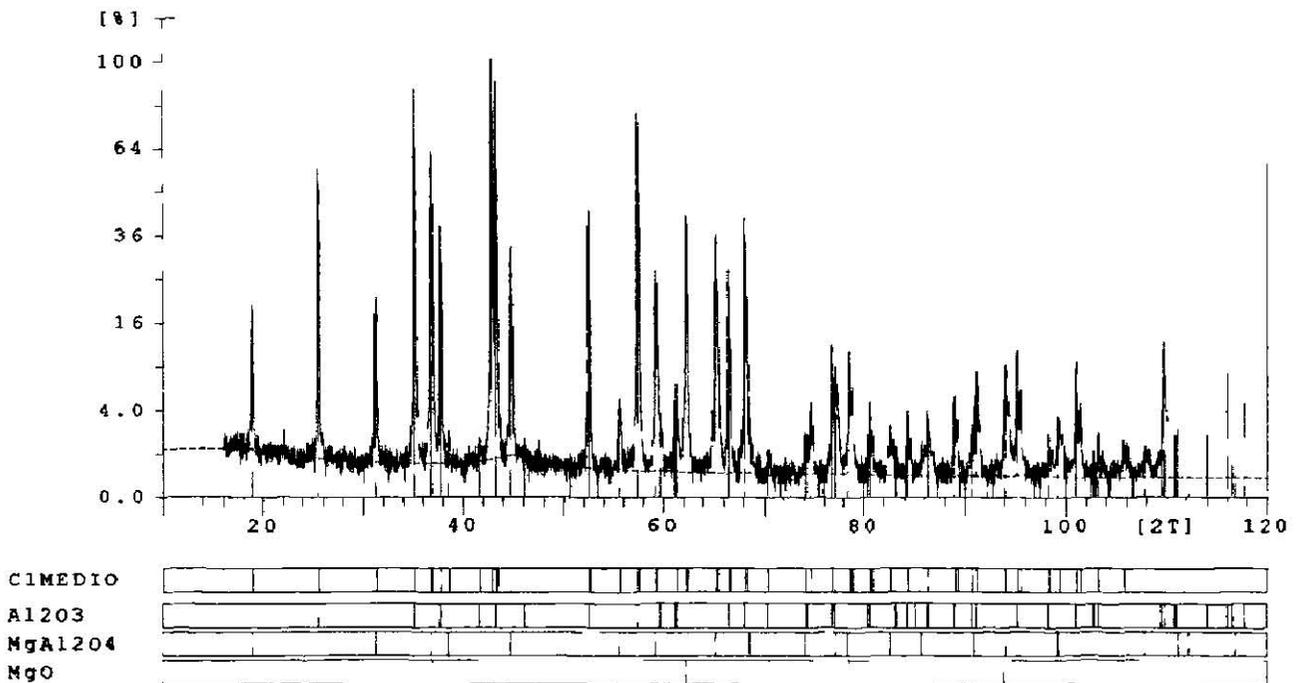


Figura 27. Difractograma de la mezcla tipo 1 procesada mediante microondas.

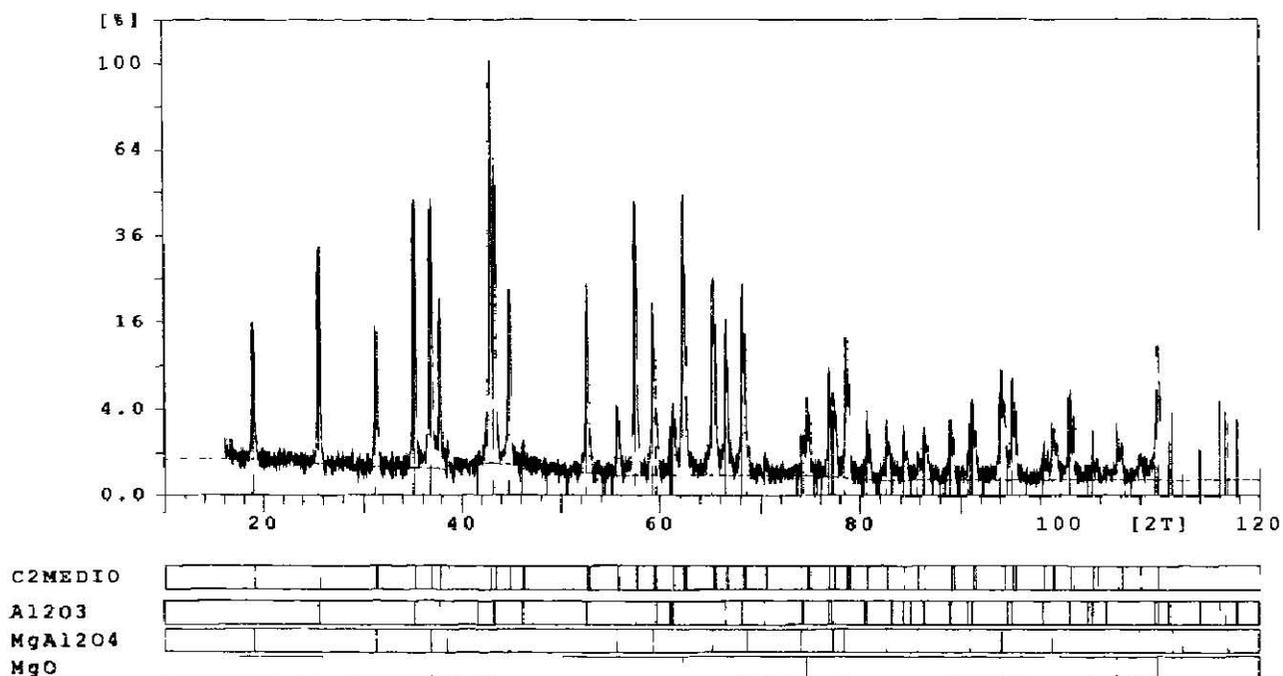


Figura 28. Difractograma de la mezcla tipo 2 procesada mediante microondas.

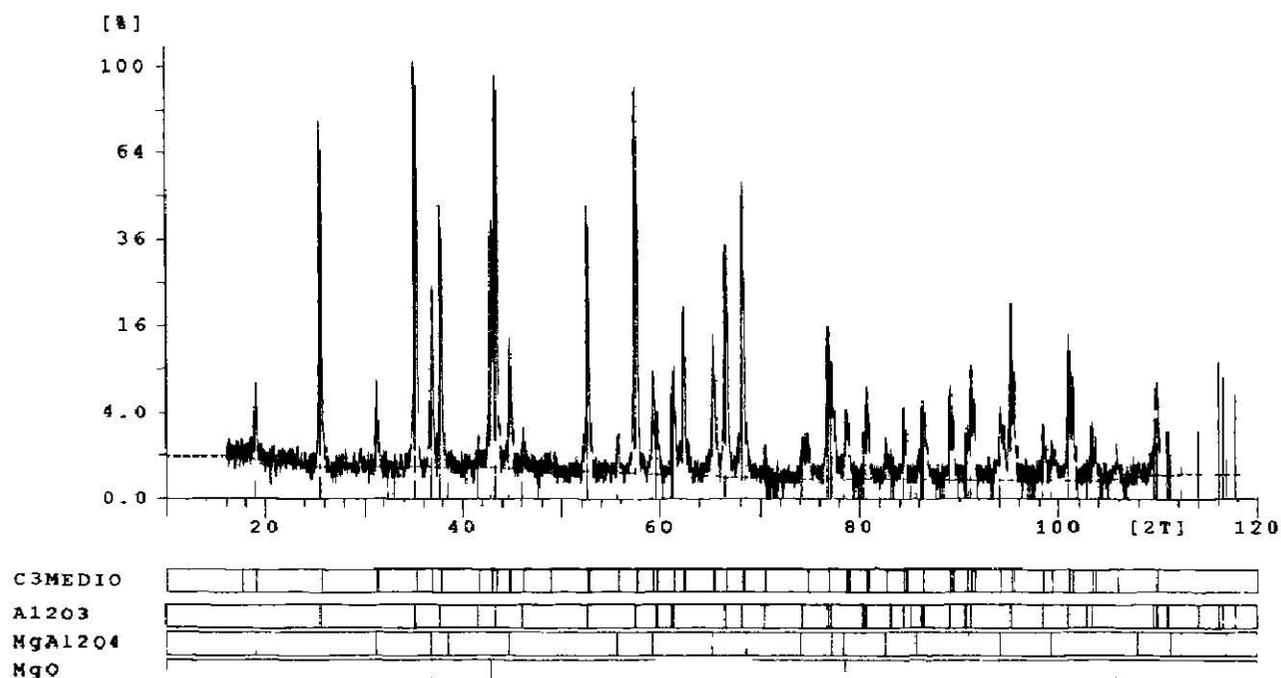


Figura 29. Difractograma de la mezcla tipo 3. Procesada mediante microondas.

Como era necesario saber la cantidad de espinel que se había formado se procedió a realizar un análisis semi-cuantitativo de las muestras.

La realización de un análisis semi-cuantitativo por medio de difracción de rayos X es posible siempre y cuando las muestras contengan al menos 5% de alguna de las fases a ser detectadas y que se cuente con una relación de tamaño de pico/composición, que permita a partir de los tamaños de los picos de difracción determinar la proporción de cada uno de los constituyentes de la mezcla.

Cuando se está realizando un análisis semi-cuantitativo por medio de difracción de rayos X y se cuentan con varios elementos dentro de la muestra problema, es necesario realizar una calibración que permita determinar la relación entre las intensidades de los picos y la composición real. Esta calibración se hace para cada tipo de mezcla, de 2, 3 ó más compuestos. En el caso de este estudio, en todas las muestras se encuentran presentes tres compuestos alúmina, magnesia y espinel alúmina-magnesia, por lo que es necesario determinar las relaciones de intensidades para dicho sistema.

Al realizar la calibración de los tres compuestos, se necesitan evaluar varias mezclas con diferentes composiciones, pero siempre utilizando los tres compuestos.

Viendo la necesidad de realizar distintas mezclas conteniendo los distintos compuestos puros, se tuvo que hacer un reactivo de espinel 100%, para esto se procesó una muestra en el horno de resistencias eléctricas a 1450°C por 40 horas, posteriormente se realizó un análisis de difracción de rayos X, donde se confirmó la presencia de espinel únicamente, sin que aparecieran alúmina o magnesia, lo que significa que por lo menos contenía un 95% de espinel.

Una vez que se contaba con los compuestos puros para realizar la calibración necesaria para el análisis semi-cuantitativo, se prepararon distintas mezclas (ver tabla 3) se analizaron las mezclas de calibración, y se obtuvo una

calibración aceptable. Para comprobar que la calibración fuese la correcta se analizó la última mezcla de calibración, para determinar el contenido de las fases a partir de la calibración realizada con las mezclas anteriores, como esta mezcla fue hecha a partir de los compuestos puros se sabía la composición de antemano. El resultado del análisis de la última muestra se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3. Mezclas utilizadas en la calibración del difractor de rayos X para el análisis semi-cuantitativo.

Mezcla	Porcentaje en peso de alúmina	Porcentaje en peso de magnesia	Porcentaje en peso de espinel
M1	7.5	46.4	46.1
M2	15.1	44.9	40.0
M3	29.8	32.2	38.0
M4	38.8	19.6	41.6
M5	44.7	15.1	40.2
M6	41.4	43.8	14.7
M7	49.5	40.3	10.2

Tabla 4. Análisis semi-cuantitativo de la muestra de calibración M7.

	Alúmina (% en peso)	Magnesia (% en peso)	Espinel (% en peso)
Contenido real de la mezcla	49.5	40.3	10.2
Contenido calculado en análisis semi-cuantitativo	51.4	39.5	9.1

Los resultados del análisis semi-cuantitativo se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Resultados de los análisis semi-cuantitativos.

	Tipo de mezcla utilizada		
	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3
Espinel producido en horno de microondas (% peso)	43.2	38.7	23.1
Espinel producido en horno convencional (% peso)	27.0	25.7	11.4

Para poder apreciar mejor las composiciones obtenidas, éstas se presentan en forma gráfica en la Figura 30.

Formación de espinel al variar el contenido de alúmina (1200°C)

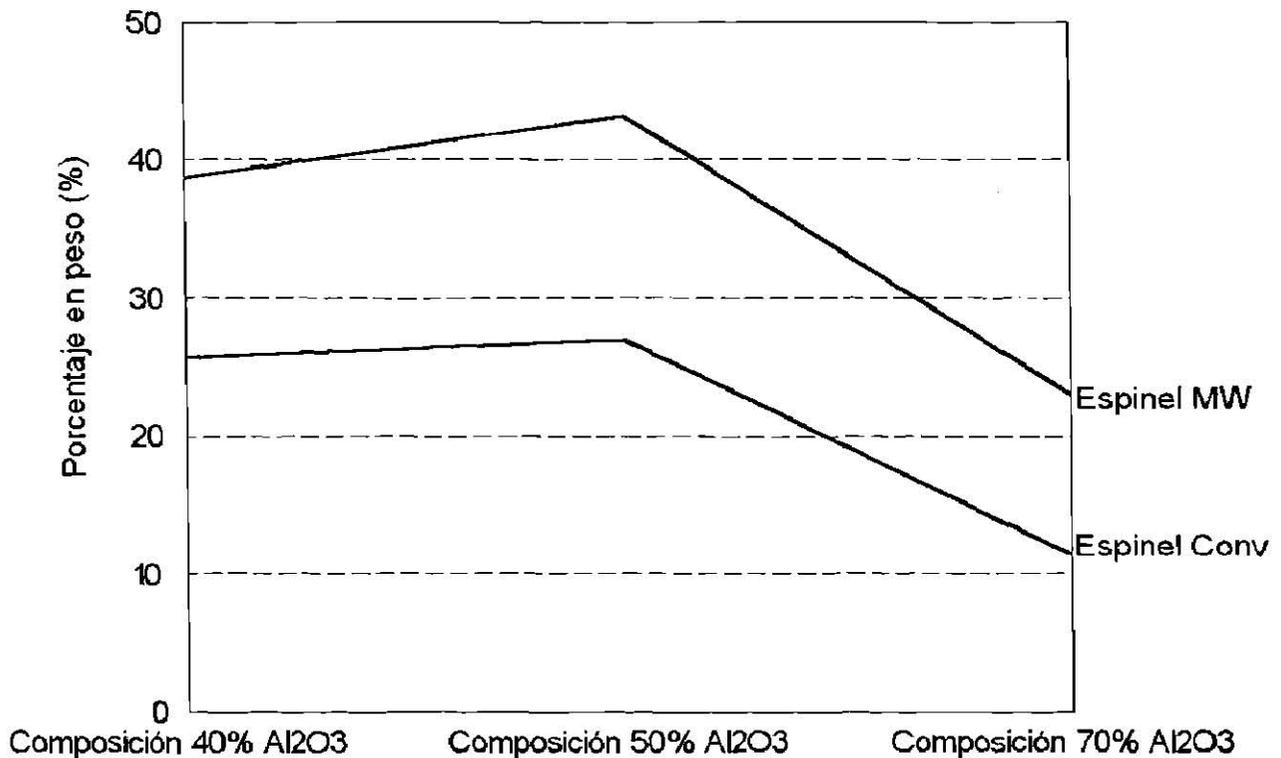


Figura 30. Contenidos de espinel en las muestras procesadas mediante microondas (MW) y convencionalmente (Conv).

En la Figura 30 se presentan los grados de reacción del espinel y se aprecia que su formación en las muestras procesadas utilizando microondas

como fuente de energía tiene un comportamiento similar al de las muestras procesadas por el método convencional.

La diferencia entre los resultados entre ambos procesos se puede explicar por:

- 1) La dificultad que existe en el procesamiento con microondas de asegurarse de que todas las zonas que se encuentran alrededor del termopar no excedan la temperatura de 1200°C.
- 2) Las historias térmicas entre ambos procesos no son completamente idénticas.

Capítulo 6. Conclusiones

El objetivo del trabajo fue determinar la influencia del contenido de alúmina en la reacción de formación de espinel cuando es procesado por medio de microondas. En esta sección se analiza hasta que punto se ha cumplido con dicho objetivo y las conclusiones que se pueden obtener de los resultados.

El trabajo se inicia al plantear la hipótesis de que el contenido de alúmina afecta el porcentaje de producción de espinel, basándose en que la alúmina absorbe microondas y la magnesia no. Para probar la hipótesis se variaron los contenidos de alúmina y el tipo de procesamiento. Se procesaron las muestras utilizando microondas y un método de calentamiento convencional, esto permitió diferenciar los efectos del contenido de alúmina y los efectos del procesamiento.

Antes de poder comparar los resultados de las pruebas utilizando microondas con los de calentamiento convencional, era crucial controlar la temperatura y el tiempo de procesamiento. Existen trabajos que plantean que es posible medir la temperatura dentro de un campo de microondas, sin embargo la medición de temperatura no siempre es utilizada. Es cierto, la medición de temperatura tiene problemas, sin embargo a pesar de que la aplicación de microondas en los experimentos fue intermitente, la curva de temperatura es continua. La continuidad de la curva de temperatura indica que las microondas no afectaron el funcionamiento del termopar. Se concluye entonces que la temperatura fue medida de manera confiable, y con esto fue posible controlar la temperatura durante los experimentos. El presente trabajo demuestra que es posible medir la temperatura dentro de un campo de microondas, por lo que estudios posteriores deben considerar la temperatura como un parámetro a medir.

El conocer la temperatura y el tiempo de los procesos, permitió hacer un análisis de las historias térmicas para ambos tipos de procesamiento, dicho análisis demuestra que las historias térmicas fueron similares. Al cumplirse la condición impuesta al principio del trabajo, de que las condiciones en ambos procesos fueran similares, fue posible separar el efecto de la aplicación de microondas del efecto de variar la composición de los reactivos.

La cantidad de espinel, que es la variable de respuesta en este trabajo, se evaluó mediante un análisis semicuantitativo utilizando difracción de rayos X. Los resultados muestran que hubo una mayor formación de espinel en las muestras procesadas mediante microondas. Esto se puede explicar porque hubo zonas que alcanzaron una temperatura más alta o porque las historias térmicas no fueron completamente idénticas. Con los resultados se construyen curvas para ambos procesos, que presentan el contenido de espinel formado contra la cantidad de alúmina utilizada en las muestras. Como el objetivo era determinar la influencia de la alúmina en la formación de espinel, sólo se observó la forma de las curvas. La forma de las curvas era similar porque no existe diferencia al aplicar microondas. Por lo tanto, en este experimento los parámetros de temperatura y tiempo de exposición fueron los únicos que influyeron en la formación de espinel. Por lo tanto, se concluye que el contenido de alúmina influye en la formación de espinel de la misma manera en ambos procesos.

En la literatura revisada no se encontraron experimentos que compararan el proceso de calentamiento convencional con la aplicación de microondas en la producción de espinel, por lo tanto este trabajo aporta datos al respecto. Además una implicación del presente trabajo es que la utilización de microondas para el procesamiento de materiales influye en los resultados, pero sólo cuando las condiciones térmicas en el proceso son diferentes a las obtenidas por métodos convencionales de calentamiento. En consecuencia

cuando se requieran parámetros diferentes de calentamiento a los obtenidos por cierto proceso, las microondas pueden ser la solución.

Finalmente, se concluye que la influencia del contenido de alúmina en la reacción de formación de espinel es la misma cuando se utilizan microondas comparada con un proceso de calentamiento convencional. Además se establece que es posible medir la temperatura en un campo de microondas, y que esta medición es necesaria al procesar materiales por este medio, sobre todo cuando se desee realizar una comparación con los procesos de calentamiento convencionales.

Referencias bibliográficas

- [1]. Aguilar J., Gonzalez M., Gomez I. (1997). Microwaves as an energy source for producing magnesia-alumina spinel. *Journal of the Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 32(2), 74-79.
- [2]. Gómez de la Fuente I. (1998). *Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
- [3]. Gómez I., Aguilar J., Valdez Z.- Síntesis y caracterización de cerámicos tipo espinel AB_2O_4 producidos con radiación electromagnética a 2.45 GHz, VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, Academia Mexicana de Química Inorgánica, Monterrey, NL. Abril 1999. 11-16.
- [4]. Aliouat M., Mazo L., Desgardin G., Raveau B. (1990). Microwave Sintering of Spinel-Type Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8), 2515-2518.
- [5]. Fanslow G. (1991). Microwave enhancement of chemical and physical reactions. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 189, 43-48.
- [6]. Ortiz U., Kharisov B., Berdonosov S. (Junio 1999). Uso de microondas en la preparación de materiales y compuestos químicos. *Ciencia UANL*, 2(2), 162-172.
- [7]. Janney M., Kimrey H. (1991). Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 189, 215-227.
- [8]. González Garza M. *Obtención del espinel $MgAl_2O_4$ utilizando microondas como fuente de energía*. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
- [9]. Whesphetal W.- Tables of Dielectric Materials, Vol. VII, Laboratory of Insulation Research, MIT, Cambridge Massachusetts, 1977.
- [10]. Aguilar J., Salazar S. Producción de $MgOAl_2O_4$, utilizando grafito como auxiliar en el calentamiento. XX Encuentro de Investigación Metalúrgica y V Congreso Internacional en Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo, Noviembre 1998. 544-555.
- [11]. Askeland Donald R. (1994). *The Science and Engineering of Materials*. Boston: PWS Publishing.

- [12]. Chiang Y., Birnie D., Kingery W. (1997). *Physical Ceramics*. John Wiley & Sons, Inc
- [13]. Kingery W., Bowen H., Uhlmann D. (1976). *Introduction to ceramics* (Second Edition). Wiley-Interscience
- [14]. Evans R. (April 1993). Magnesia-Alumina-Spinel: Raw materials production and preparation. *American Ceramic Society Bulletin*, 72(4), 59-63.
- [15]. Maschio R., Fabbri B., Fiori C. (1988). Industrial applications of refractories containing Magnesium Aluminate Spinel. *Industrial Ceramics*, 8(3).
- [16]. Castillo A., Das T., Ortiz U. (Diciembre 1993). Estudio experimental de fusión de Magnesia (MgO) para la industria de refractarios. *Metalurgia y Materiales*, 23-28.
- [17]. Carter R. E. (March 1961). Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(3), 116-120.
- [18]. Chabinsky I. (1988). Applications of microwave energy source: Past, present and future "Brave new worlds." *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 124, 17-29.
- [19]. Sheppard L. (1988). Manufacturing Ceramics with Microwaves: The Potential for Economical Production. *Ceramic Bulletin*, 67(10), 1656-1661.
- [20]. Metaxas R.C., Meredith R.J. (1993). *Industrial Microwave Heating* (Johns A. et al, IEE Power Engineering Series 4). London United Kingdom: Peter Peregrinus Ltd. (1983)
- [21]. Katz J., Blake. (1991). Microwave Sintering of Multiple Alumina and Composite Components. *Ceramic Bulletin*, 70(8), 1304-1308.
- [22]. Aguilar J. (Octubre 1999). Termopares para medir temperatura en muestras expuestas a microondas. *Ciencia UANL*, 1(4), 319-325.
- [23]. Aguilar J., Pearce J. (July 1998). Study of thermal behavior of materials exposed to microwaves achieving temperatures over 650°C. 33rd Microwave Power Symposium Proceedings. 42-50.

- [24]. Meek T., Park S., Nehls M., Kim C. (1989). Temperature measurement for microwave processing of advanced ceramics. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 155, 267-274.
- [25]. Salazar Rodríguez S. (1999). Influencia del grafito en el procesamiento del espinel $MgAl_2O_4$ mediante microondas. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Índice de tablas y figuras

	Descripción	Página
Figura 1	Calentamiento volumétrico y perfil generado al contacto con el ambiente.	2
Figura 2	Estructuras básicas que se presentan en los materiales cerámicos.	6
Figura 3	Tipos de sitios en las celdas, sitios octaédricos (O) y sitios tetraédricos (T).	6
Figura 4	Representación esquemática de la estructura del espinel [12].	7
Figura 5	Diagrama de fases binario para el sistema alúmina-magnesia [13].	8
Figura 6	Producción del espinel con el uso de hornos rotatorios [15].	9
Figura 7	Tipos de difusión. Difusión entre vacancias e intersticial.	11
Figura 8	Representación de una onda cambiante en el tiempo y el espectro electromagnético.	13
Figura 9	Distintos tipos de polarización que se presentan en los materiales.	16
Figura 10	Comparación de perfiles térmicos en el calentamiento volumétrico y el calentamiento por conducción térmica.	18
Figura 11	Comportamiento de los materiales que presentan el fenómeno de corrimiento térmico al ser calentados en microondas.	20
Figura 12	Comportamiento de los materiales que se calientan de manera uniforme en microondas.	21
Figura 13	Difractograma de una prueba preliminar. Mezcla tipo 1 (estequiométrica) y 20 minutos de duración.	25
Figura 14	Difractograma de una prueba preliminar. Mezcla tipo 1 (estequiométrica) y 60 minutos de duración.	26

Figura 15	Esquema simplificado del sistema de control de temperatura adaptado al horno de microondas.	28
Figura 16	Esquema de la cavidad del horno de microondas y la ubicación del termopar.	30
Figura 17	Arreglo de termopar, grafito, crisol y mezcla para las pruebas en el horno de microondas.	31
Figura 18	Esquema simplificado del horno utilizado en las pruebas para calentamiento por método convencional.	33
Figura 19	Arreglo del termopar mezcla (sólo composición tipo 3) y crisol utilizado en las pruebas en el horno convencional.	34
Figura 20	Diagrama que muestra la forma en que fueron separadas las muestras procesadas en el horno de microondas y un perfil térmico supuesto a partir de las observaciones.	36
Figura 21	Calentamiento para las pruebas procesadas mediante microondas.	37
Figura 22	Calentamiento para las pruebas en horno convencional y de microondas para la composición tipo 3.	38
Figura 23	Calentamiento y permanencia de las pruebas realizadas en horno de microondas y convencional con la mezcla tipo 3 (curva ajustada).	39
Figura 24	Difractograma de la mezcla tipo 1 procesada convencionalmente.	42
Figura 25	Difractograma de la mezcla tipo 2 procesada convencionalmente.	42
Figura 26	Difractograma de la mezcla tipo 3 procesada convencionalmente.	43
Figura 27	Difractograma de la mezcla tipo 1 procesada mediante microondas.	43
Figura 28	Difractograma de la mezcla tipo 2 procesada mediante microondas.	44

Figura 29	Difractograma de la mezcla tipo 3. Procesada mediante microondas.	44
Figura 30	Contenidos de espinel en las muestras procesadas mediante microondas (MW) y convencionalmente (Conv).	47
Tabla 1	Composiciones utilizadas en los experimentos.	24
Tabla 2	Cantidad máxima de espinel que se puede formar a partir de las mezclas.	40
Tabla 3	Mezclas utilizadas en la calibración del difractómetro de rayos X para el análisis semi-cuantitativo.	46
Tabla 4	Análisis semi-cuantitativo de la muestra de calibración M7.	46
Tabla 5	Resultados de los análisis semi-cuantitativos.	47

