

Efecto del hierro sobre la sinterización de orden y la morfología del espinel en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$

Juan Antonio Aguilar Garib*, Ubaldo Ortiz Méndez*, Oxana Kharissova**, Moisés Hinojosa Rivera*



El espinel magnesia-alúmina (MgAl_2O_4) tiene una estructura cúbica que muestra semejanzas y diferencias con la magnesia (MgO) y con la alúmina (Al_2O_3). El MgO y el espinel tienen arreglos cúbicos, en tanto que la alúmina tiene un arreglo hexagonal. Los iones Al^{3+} ocupan sitios octaedrales tanto en la alúmina

como en el espinel, mientras que los iones de Mg^{2+} ocupan lugares octaedrales en el MgO y tetraedrales en el MgAl_2O_4 (figura 1).¹

El espinel MgAl_2O_4 es el único compuesto en el sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y tiene un punto de fusión de 2135°C . Este espinel forma dos eutécticos, uno de ellos a 45% (en peso) de magnesia con un punto de fusión de 2030°C y el otro a 98% (en peso) de alúmina con un punto de fusión de 1925°C . Como ya se mencionó, la estructura está determinada por la configuración espacial de iones de oxígeno, que son relativamente grandes, con cationes trivalentes y bivalentes entre ellos. Debido al tamaño relativo de los iones de oxígeno es posible tener cierta distorsión de la red sin cambios mayores en ella. Esta situación da un amplio intervalo de composiciones para el espinel magnesia-alúmina. En éste, la relación $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 1/1 (28.2/71.8 en peso), pero varía en un rango bastante amplio. La mayo-

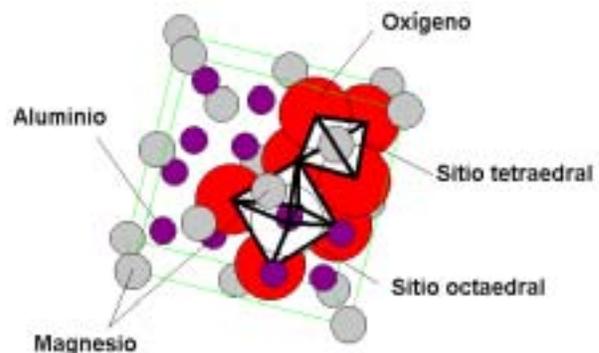


Fig. 1. Parámetros de red de la estructura del espinel, W. Kingery.¹

ría de las composiciones tienen aproximadamente el mismo parámetro de red,² el cual está en el orden de 0.8nm a 0.85nm. Los parámetros del espinel se mencionan en la tabla I.

Los iones de oxígeno en la red son equivalentes y forman una estructura base, de manera que las diferencias que se detectan mediante difracción de rayos X son pequeñas en cuanto a la posición de los picos, por lo que es necesario prestar mayor atención a sus intensidades relativas.

El espinel es una solución sólida que se comporta de acuerdo a la interacción de las especies presentes, lo cual se considera cuantitativamente en termodinámica a través de la actividad. Lo que hace

□ El presente artículo está basado en la investigación «Efecto del hierro sobre la sinterización de orden y la morfología del espinel en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ » galardonada con el Premio de Investigación UANL 2002 en la categoría de Ingeniería y Tecnología otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre 12 de 2002.

* Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Apartado Postal 076 F, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., 66450, México. aaguilar@ccr.dsi.uanl.mx

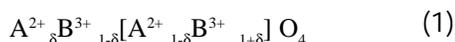
** Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. Posgrado. okharris@ccr.uanl.mx

Tabla I. La estructura del espinel: datos cristalográficos. Grupo espacial: Fd3m, No. 227, cúbico centrado en las caras. Coordenadas atómicas para el MgAl₂O₄. Número de coordinación: Mg - tetraedral, MgO₄; Al - octaedral, AlO₆; O - tetraedral, OMgAl₃

Atomo	Posición	Coordenadas fraccionadas
O	32e	uuu; u uu; u u u; uu u; 1/4-u, 1/4-u, 1/4-u; 1/4+u, 1/4-u, 1/4+u; 1/4-u, 1/4+u, 1/4+u; 1/4+u, 1/4+u, 1/4-u + centrado en las caras
Al	16d	5/8 5/8 5/8; 5/8 7/8 7/8; 7/8 5/8 7/8; 7/8 7/8 5/8; + centrado en las caras
Mg	8*	000; 1/4 1/4 1/4+ centrado en las caras

interesante al hierro es que tiene dos valencias (2+ y 3+) y entonces podría ocupar los lugares del magnesio o del aluminio. Es claro que las propiedades también dependerían de los sitios ocupados, ya que la presencia de este tercer elemento cambia además el diagrama de fases de acuerdo a las nuevas actividades de las especies, ya sea 2+ y 3.

Un factor que complica la estructura del espinel es que la distribución de cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos puede variar entre dos casos extremos, los cuales dan lugar al espinel inverso y al espinel normal. Tales distribuciones se describen mediante la expresión (1).



Aquí los iones localizados en los sitios tetraédricos están escritos antes del paréntesis, mientras que aquellos en los sitios octaédricos están adentro del paréntesis rectangular. El parámetro d define el grado de desorden; el desorden completo está dado por d igual a 1/3; en el espinel normal d es 1, mientras que para el espinel inverso d es cero. Los sitios tetraédricos en la malla cúbica centrada en las caras de los iones de oxígeno tienen menor volumen que en los sitios octaédricos. En realidad, la estructura se distorsiona por el movimiento de los iones oxígeno, los cuales incrementan el volumen de los sitios tetraédricos, pero disminuyen el volumen de los sitios octaédricos.

La distribución de los cationes A y B depende de diferentes condiciones geométricas, radio atómico,

valencia, y del estado de las cargas en la malla. Los sitios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos, por tanto, es de esperarse que los iones trivalentes vayan a los sitios tetraédricos mientras que los bivalentes, los más grandes, se acomoden en los sitios octaédricos.¹ La configuración electrónica también juega un papel importante en la distribución catiónica, ya que los electrones del metal pueden dar lugar a enlaces direccionados, los cuales producen mallas con energía mínima.

La estructura del oxígeno que contiene sitios tetraédricos y octaédricos, como ésta es negativa, permite que los iones metálicos con cargas positivas pequeñas pueden ser rodeados por exactamente cuatro iones oxígeno, mientras que los iones con cargas más grandes pueden estar rodeados por seis iones oxígeno. Esta es una manera de lograr la neutralidad eléctrica local dentro de la malla. La competencia entre el tamaño de los sitios tetrahédricos y octahédricos y la presencia de los iones divalentes y trivalentes, introduce restricciones que producen espineles donde la regla de cuatro y seis iones oxígeno, arriba descrita, no se sigue. En consecuencia, por lo tanto el espinel ni es normal, ni inverso y tampoco totalmente desordenado. La descripción de estos diferentes espineles con la misma estequiometría está dada a través de K.T. Jacob y cols.³ quienes han demostrado que las propiedades termodinámicas difieren de acuerdo a la distribución de los cationes. Una expresión de estos mismos investigadores para la distribución de cationes como función de la temperatura es:

$$-RT \ln \left(\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} \right) = 25540 \text{ Joules/mol} \quad (2)$$

Donde: $x = 1 - d$

De acuerdo con Singh,⁴ el parámetro d depende de las condiciones de preparación del espinel ya que éste se relaciona con la cantidad de vacancias, las cuales a su vez están relacionadas con la temperatura.

La ecuación (2) permite cuantificar la normalidad del espinel; en esta ecuación cuando T disminuye hasta el cero absoluto se tiene espinel normal y cuando T tiende hacia el infinito, x tiende a 2/3, lo

cual implica que d es $1/3$ cuando la malla está totalmente desordenada.

Producción del espinel

Tomando en cuenta las consideraciones termodinámicas, la magnesia y la alúmina deben reaccionar para formar espinel MgAl_2O_4 , pero en realidad es necesario calentar la mezcla de polvos $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas elevadas, frecuentemente por encima de los 1200°C , para conseguir una reacción a una velocidad apreciable. Si la reacción se llevara a cabo en fase sólida, la primera etapa sería la formación de un núcleo de MgAl_2O_4 . Ésta es difícil por las diferencias que existen entre los reactivos y los productos, especialmente en lo que se refiere a la reorganización que se requiere para llegar al espinel.

El espinel de MgAl_2O_4 se produce comúnmente de dos maneras: mediante fusión y mediante sinterización. La fusión permite tener la fase líquida que asegura la difusión de las especies. En el caso del sinterizado, las temperaturas son inferiores al punto de fusión y solamente se logra obtener espinel en ciertas regiones. El espinel se forma en el cuello producto de la unión de dos granos, en donde la fuerza motriz para la difusión es mayor.

En este caso es común agregar otros elementos para reducir las temperaturas de procesamiento, pero esto afecta las propiedades del producto final. Para este fin se utilizan generalmente ZnO y SiO_2 como impurezas. Cuando el Zn^{2+} está presente en la matriz de Al_2O_3 las vacancias de Al^{3+} u oxígeno se incrementan. El Fe_2O_3 también puede reducir la temperatura de sinterizado, por ejemplo, si los cristales de Al_2O_3 tienen 0.5% (en peso) de Fe_2O_3 a 1500°C , entonces el espinel $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ comenzará a crecer.⁴ Es posible encontrar una proporción de aditivo que proporcione las mejores propiedades a la menor temperatura posible sólo cuando se entiende la naturaleza del espinel. Las pruebas de difusión entre MgO and Fe_2O_3 para formar espinel MgFe_2O_4 mostraron que las dos interfases se movían a razón de $1:2.7$, lo cual está cercano al valor ideal de $1:3$. Se ha establecido³ que la difusión de Al^{3+} en el MgO a altas temperaturas está relacionado con la presencia de vacancias y también se ha demostrado que la presencia de éstas, debido a la disolución de Al^{3+} en MgO , es directamente proporcional a la concentración de Al^{3+} entre los 1560 y los 1900°C .

Objetivo

El objetivo de este trabajo se centra en determinar la influencia del hierro sobre la microestructura, el parámetro de orden y la morfología del espinel magnesia-alúmina (MgAl_2O_4) producido en un horno convencional a 1400°C y mediante microondas a 2000°C .

Hipótesis

Con base en las explicaciones dadas sobre el sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, se propone que la presencia de hierro favorece la producción de espinel a una temperatura de 1400°C , la cual es menor que la de fusión del espinel magnesia-alúmina. Dado que el hierro puede ser divalente ($2+$) o trivalente ($3+$), por lo que puede tomar los sitios ocupados por el magnesio o por el aluminio, se propone que el parámetro de orden del espinel producido a 2000°C con hierro es similar al que se produce a menor temperatura, pero sin la presencia de hierro.

Metodología

Dado que la hipótesis considera en uno de sus puntos la influencia del hierro, agregado como hematita en la formación de espinel mediante sinterización, se requiere elaborar una serie de pruebas con diferentes composiciones en las que se compruebe que no se formó la fase líquida, de manera que efectivamente cualquier reacción se lleve a cabo en estado sólido. También se debe confirmar que la cantidad de espinel encontrado sea mayor que el que se esperaría sin la presencia de hierro. En cuanto a la influencia sobre el parámetro de orden y la morfología, es necesario que las reacciones se lleven a diferentes temperaturas, incluso mayores que la de fusión y para ese fin se utilizan microondas, ya que se ha demostrado que es posible alcanzar temperaturas del orden de los 2000°C por este medio.⁵

Procedimiento experimental

Se preparó un conjunto de mezclas en el sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Debido a sus propiedades higroscópicas, el MgO fue calentado hasta 800°C . Los reactivos MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 fueron mezclados hasta obtener una mezcla homogénea de los polvos.

Las muestras fueron pesadas y compactadas antes de ser colocadas en un crisol. El horno se mantuvo a 1400°C y el tiempo de exposición fue de 15 h. Las composiciones específicas de las mezclas utilizadas se presentan junto con los resultados, con la finalidad de poder relacionar el tipo de mezcla con la muestra obtenida en cada caso.

Con respecto a las muestras procesadas mediante microondas, el propósito era alcanzar mayor temperatura que en el horno convencional, sin considerar ni excluir la posible influencia de éstas en el proceso. En este caso el grado de dificultad para procesar las mezclas es mayor y por eso se describe con mayor detalle que la del calentamiento convencional. Las muestras primero fueron colocadas dentro de un crisol y luego en el interior de un horno de microondas con un magnetrón a 2.45 GHz y 800W. Los reactivos no absorben microondas a temperatura ambiente, por lo que es necesario utilizar un agente que sea capaz de absorberlas en esas condiciones y llevar los reactivos hasta una temperatura de alrededor de 400°C, en la cual la alúmina absorbe este tipo de energía. Se puede comentar que aunque el MgO no absorbe microondas, el espinel que se forma es mejor absorbedor que la alúmina, de esta manera, una vez que la reacción se inicia puede proseguir sin la ayuda del agente mencionado. De acuerdo a experiencias previas con este tipo de material,⁵ las mezclas fueron expuestas a la energía de microondas por 30 minutos. Al igual que en el caso de calentamiento convencional, la composición de las mezclas se presenta junto con los resultados para facilitar su análisis. El arreglo experimental se presenta en la figura 2.

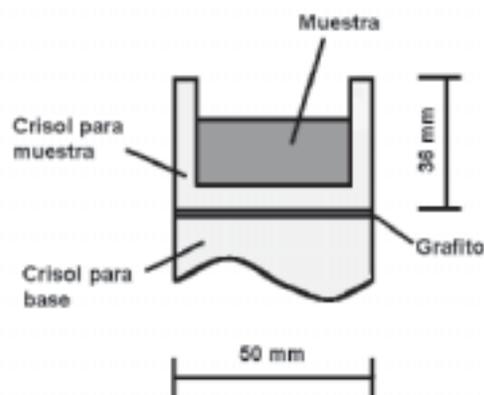


Fig.2. Esquema del arreglo experimental mostrando la ubicación del grafito que se utilizó como auxiliar térmico en los experimentos con microondas.

Resultados y discusión

Las condiciones y composiciones de las mezclas se presentan en esta sección junto con los resultados obtenidos; como se mencionó anteriormente, al tener en un mismo lugar las condiciones de preparación y las fases presentes se simplifica la discusión de los mismos. El caso del procesamiento convencional a 1400°C se presenta en la tabla II. En esta tabla, los números arábigos correspondientes a las mezclas; con las letras E o D se ilustran respectivamente el equilibrio termodinámico de la mezcla formulada y la composición real de la muestra obtenida a partir de esa formulación. Los asteriscos muestran los compuestos que no fueron calculados, ya sea porque faltan datos termodinámicos o debido a la gran variación en los datos existentes. Como ha dicho K.T. Jacob y cols.³, a pesar del importante papel del $MgAl_2O_4$ en la industria de refractarios, existe una falta de datos termodinámicos confiables para este compuesto. Es por esta razón que el equilibrio fue calculado suponiendo un comportamiento ideal de los componentes que forman una sola fase, como Darken y Gurry sugieren en el caso de gases.⁶ Este método fue validado mediante comparaciones entre cálculos y comparaciones para los gases presentados en la referencia anterior, para algunos cerámicos presentados en una compilación de F. Hummer⁷ y los diagramas de Kingery y cols.¹ Los datos fueron obtenidos de las tablas de JANAF⁸ y O. Kuwaschewski y C. Alcock⁹ con buenos resultados. Los datos que se presentan como calculados en la tabla II son el resultado del modelo validado por este método.

En el proceso de síntesis de espinel a partir de los óxidos mencionados, los enlaces de los óxidos se deben romper para permitir la migración de átomos a distancias considerables (en escala atómica). Iones metálicos como Mg^{2+} en MgO y Al^{3+} en Al_2O_3 se suponen normalmente fijos en sus sitios en la red, de manera que es difícil considerarlos en otras posiciones. La presencia de un aditivo como la hematita puede disminuir la temperatura de procesamiento y hacer posible esta reacción, ya que sin éste sólo a altas temperaturas esos iones tienen la energía suficiente para dejar sus sitios normales y difundir a través del cristal. Agregar un aditivo equivaldría entonces a incrementar la temperatura.

La efectividad de utilizar la hematita (Fe_2O_3) como un aditivo se puede apreciar en el hecho de que las

muestras que se obtuvieron a partir de mezclas sin hierro presentaron entre 39 y 48% molar de espinel $MgAl_2O_4$, dependiendo de la composición de mezcla.

Cuando se agregó 3% molar de hematita (Fe_2O_3) el porcentaje de espinel obtenido se incrementó al 64% molar. Un incremento de hematita al 5% molar incrementó la formación de espinel al 76%, disminuyendo la magnesia (MgO) y la alúmina (Al_2O_3). Esto significa que la presencia de hierro favorece la formación de espinel, si embargo, no toda la magnesia reaccionó con la alúmina (figuras 3 y 4).

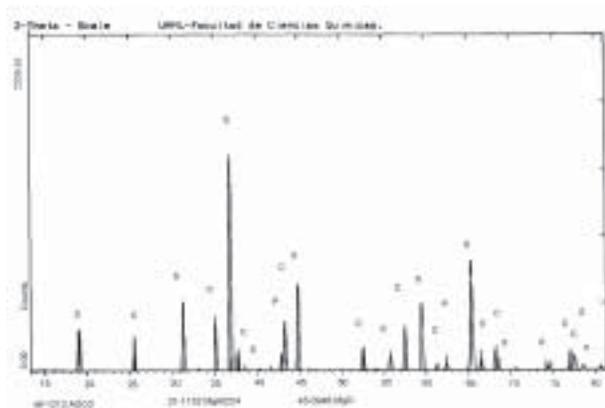


Fig. 3. Patrón de difracción de rayos X de una muestra con 5% molar de Fe_2O_3 , 50% molar de MgO y 45% molar de Al_2O_3 .

La presencia de menos de 9% molar de hematita permite la formación de espinel, aunque el hierro no entra a formar parte de la estructura en general. Forman $AlFeO_3$ y no cambia su estado de oxidación a Fe^{2+} . En las mismas condiciones $MgAl_2O_4$, MgO , Al_2O_3 , y $AlFeO_3$ están presentes.

Como resultado del incremento de hematita al 10% molar se forman dos tipos de espinel, el $MgAl_2O_4$ y el $Mg(Al_{0.91}Fe_{0.09})_2O_4$ (figuras 5 y 6).

Es importante observar que si la hematita no favoreciera la formación de espinel, entonces se obtendría una menor cantidad de éste.

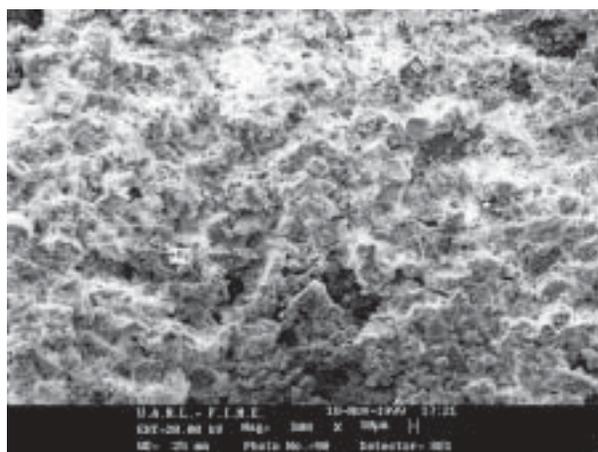


Fig. 4. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra con 5% molar de Fe_2O_3 , 50% molar de MgO y 45% molar de Al_2O_3 .

Tabla II. Descripción de las mezclas utilizadas y de las muestras obtenidas a 1400°C. Los números romanos corresponden a las composiciones de las mezclas, mientras que los números arábigos corresponden a la composición (molar) de cada mezcla particular después de ser procesada. La letra "E" es para el equilibrio termodinámico y "D" para la composición estimada a partir de la difracción de rayos-X. Los compuestos que no fueron calculados se indican con un asterisco.

Mezcla	I		II		III		IV		V	
Fe_2O_3	3		5		8.8		10		20	
Al_2O_3	50		50		50		50		50	
MgO	47		45		41.2		40		30	
Composición de la muestra	1E	1D	2E	2D	3E	3D	4E	4D	5E	5D
MgO	10	11	9	5	7	0	6	0	3	0
Al_2O_3	14	13	16	7	20	0	21	0	30	0
$MgAl_2O_4$	70	64	67	57	60	0	57	0	40	0
$Mg(Al,Fe)_2O_4$	*	12	*	30	*	56	*	58	*	55
$MgFe_2O_4$	0.9	0	0.1	0	0.1	42	0.1	40	0.1	27
$AlFeO_3$	*	0	*	1	*	2	*	2	*	0
Fe_3O_4	0.5	0	1	0	2	0	2.4	0	5	18
Al_2FeO_4	0.6	0	0.8	0	1.1	0	1.4	0	2	0
Fe_2O_3	4	0	6	0	10	0	12	0	20	0

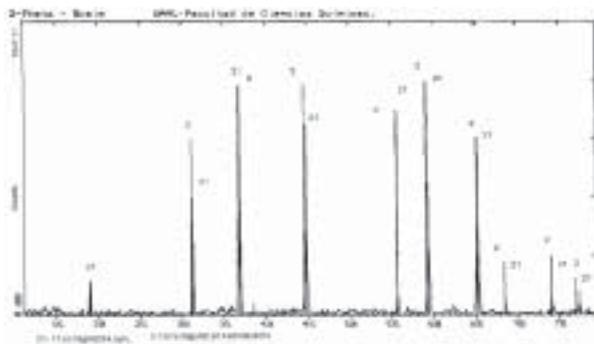


Fig. 5. Patrón de difracción de rayos X de una muestra con 10% molar de Fe_2O_3 , 50% molar de MgO y 40% molar de Al_2O_3 .

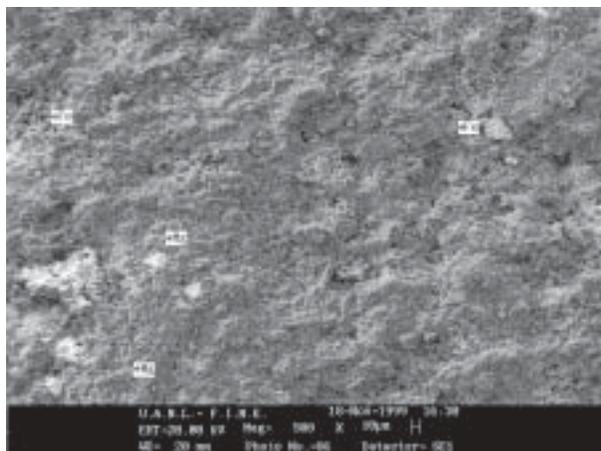


Fig. 6. Una imagen de microscopía electrónica de barrido mostrando las diferentes fases sin hierro y con hierro de una muestra con 10% molar de Fe_2O_3 , 50% molar de MgO y 40% molar de Al_2O_3 .

El MgO reaccionó totalmente, de manera que se puede decir que el Fe^{3+} entró en la red del MgAl_2O_4 . Entre 20 y 45 % molar de Fe_2O_3 , los iones de Fe^{3+} forman $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$ en una sola fase.

Se encontró hematita libre a composiciones bastante arriba de este rango (más de 60% molar), pero observando cuidadosamente los patrones de difracción de rayos X se encuentra que la fase estable es maghemita ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$).

Aunque la nucleación es complicada en las condiciones en las que se sinteriza el espinel, se puede formular una serie de pasos sucesivos que den como resultado final el crecimiento de espinel. La presencia de Fe_2O_3 permite obtener espinel a temperaturas tan bajas como 1400°C . Las imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) dan mejor evidencia de este punto, como se mos-

trará posteriormente.

La nucleación de MgAl_2O_4 está acompañada por la reorganización de iones en los sitios en los que se tiene intercambio de iones Mg^{2+} y Al^{3+} a través de las interfaces entre las partículas de MgO y Al_2O_3 .

Un análisis más concienzudo hace notar que cuando la temperatura es de 1400°C (tabla II), concentraciones bajas de hematita producen espinel cerca de lo previsto termodinámicamente; sin embargo, cuando se tienen 8.8% de hematita, el MgAl_2O_4 se forma en menor cantidad y los principales productos son $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, AlFeO_3 y MgFe_2O_4 , aunque termodinámicamente la producción del espinel no debería disminuir con pequeñas cantidades de hematita.

Las mezclas y las muestras obtenidas en las pruebas con microondas en las que se alcanzó una temperatura de 2000°C se muestran en la tabla III (siguiendo las reglas dadas para la tabla II). En este caso, se puede decir que fue posible producir MgAl_2O_4 cerca del equilibrio termodinámico; sin embargo, arriba de 15% de hematita, la cantidad de MgAl_2O_4 disminuye y ahora el principal compuesto es $\text{Mg}(\text{Al}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{O}_4$. Estas reacciones toman Mg y Al de la mezcla y así evitan la formación de MgAl_2O_4 .

En la tabla IV se presentan algunas características de los posibles compuestos en este sistema. Es importante hacer notar que ninguno de estos últimos estaba presente en las mezclas al inicio; si estos se formaron fue debido a que son termodinámicamente estables en las condiciones que impone la presencia del hierro. Los cálculos fueron hechos bajo el supuesto de un comportamiento ideal de los reactivos; sin embargo, las desviaciones entre los valores calculados y los valores obtenidos son difíciles de explicar simplemente a partir de los cambios en la actividad de los reactivos.

Es claro que los modelos cinéticos planteados correctamente coinciden con la termodinámica cuando describen sucesos en tiempos muy largos, infinitos para ser precisos. Sin embargo, lo que pasa frecuentemente es que muchos de los datos termodinámicos han sido obtenidos a partir de experimentos realizados a escalas de tiempo normales, y estas constantes incluyen aspectos cinéticos.

En otras palabras: si la difusión de un ión no es posible debido a que la energía de activación es demasiado grande para ser alcanzada, entonces los experimentos que evalúan las constantes termodi-

Tabla III. Descripción de las mezclas utilizadas y las muestras obtenidas a 2000°C. Los números romanos corresponden composiciones de las mezclas, mientras que los números arábigos corresponden a la composición (atómica) de cada mezcla después de ser procesada. La letra "E" es para el equilibrio termodinámico y "D" para la composición estimada a partir de la difracción de rayos-X. Los compuestos que no fueron calculados se indican con un asterisco.

Mezcla	VI		VII		VIII		IX	
Fe_2O_3	5		8.8		15		20	
Al_2O_3	50		50		50		50	
MgO	45		41.2		35		30	
Composición de la muestra	6E	6D	7E	7D	8E	8D	9E	9D
MgO	13	22	11	4	7	4	6	3
Al_2O_3	18	14	20	2	24	2	27	0
$MgAl_2O_4$	61	28	56	48	47	47	40	0
$Mg(Al_{0.91}Fe_{0.09})_2O_4$	*	30	*	36	*	36	*	53
$MgFe_2O_4$	0	0	0	0	0	0	0	0
$AlFeO_3$	*	1	*	0	*	0	*	0
Fe_3O_4	3.5	0	6.6	0	12	0	15	0
Al_2FeO_4	3.5	6	4.8	10	7	11	9	44
Fe_2O_3	1.2	0	1.8	0	2.6	0	3	0

Tabla IV. Parámetros de red de diferentes especies encontradas en el sistema MgO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 . International Centre for Diffraction Data.¹⁰ Los puntos de fusión provienen de las referencias.^{1,19}

Nombre	Compuesto	Parámetro de red (Å)	Punto de fusión (°C)
Óxido doble de hierro y aluminio (hercynita)	$FeAl_2O_4$	Cúbica, a=8.1534	1780 [8]
Óxido de magnesio, hierro y oxígeno (ferroespinel)	$Mg(AlFe)_2O_4$	Cúbica, a=8.1905	
Óxido de magnesio, hierro y oxígeno	$Mg(Al_{0.91}Fe_{0.09})_2O_4$	Cúbica, a=8.1	
Óxido de magnesio y aluminio (espinel)	$MgAl_2O_4$	Cúbica, a=8.08 (Preparada mediante reacción al estado sólido)	2135 [1]
Óxido de magnesio y aluminio (espinel)	$MgAl_2O_4$	Cúbica, a=8.0831 (Preparada en horno de arco eléctrico)	2135 [1]
Hematite	Fe_2O_3	Hexagonal, a=5.0317, c=13.737	1594 [8]
Corundum	Al_2O_3	Hexagonal, a=4.751, c=12.97	2054 [1]
Magnesioferrita	$MgFe_2O_4$	Cúbica, a=8.366	1700 [8]
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbica, a=8.391	1597 [8]
Periclasa	MgO	Cúbica, a=4.203	2825 [8]
Wüstita	FeO	Cúbica, a=4.296	1400 [8]

námicas de este sistema particular incluyen criterios de equilibrio que toman en cuenta esta dificultad.

Jacob y cols.³ explican cómo los datos termodinámicos están afectados por la distribución catiónica del espinel $MgAl_2O_4$, lo cual es precisamente la situación que estamos describiendo. Otro aspecto es que, como Zhang¹¹ lo estableció, la difusión del Al^{3+} en MgO a altas temperaturas está relacionado con

la presencia de vacancias creadas por disolución de Al^{3+} en MgO , la cual es directamente proporcional a la concentración de Al^{3+} en el rango de 1560 a 1900°C. Por lo tanto, menos MgO significa menos disolución (y difusión) de Al^{3+} , que en combinación con más Fe , que puede tener una valencia de 3+ o 2+, reduce aún más la oportunidad del Al^{3+} para moverse dentro de la red.

Debido especialmente a que el punto de fusión de la hematita y de los espineles de hierro es más bajo que el de la alúmina, esto significa que a ciertas temperaturas la difusión del hierro es mayor que la difusión del aluminio. Estas interacciones entre átomos son la única explicación posible, dentro de este trabajo, por el hecho que los espineles de fierro se producen en lugar de los espineles de magnesia-alúmina, que se supone son los productos que termodinámicamente deben aparecer. Hay que insistir en que simples suposiciones geométricas no son suficientes para explicar los cambios en la difusión, pues el radio atómico del Al^{3+} es tan pequeño, comparado con el de oxígeno, como el radio atómico del Fe^{+2} o F^{+3} (tabla V).

Tabla V. Radio atómico de los diferentes iones¹²

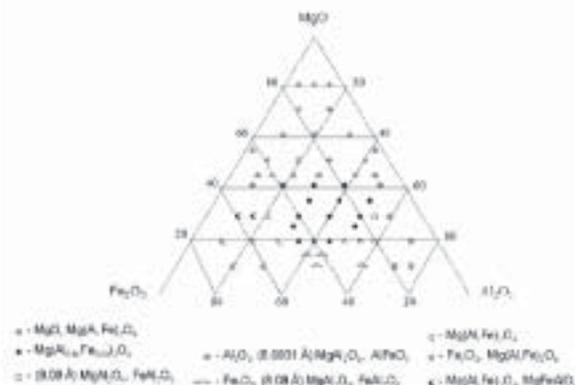
Nombre	Ion	Radio atómico (Å)
Aluminio	Al^{+3}	0.51
Hierro	Fe^{+2}	0.74
Hierro	Fe^{+3}	0.64
Magnesio	Mg^{+2}	0.66
Oxígeno	O^{-2}	1.32

Si la explicación consistiera en la difusión y en la distribución catiónica, a altas temperaturas (2000°C) existirían más productos de hierro y menos contenido de hematita. En otras palabras: a altas temperaturas las composiciones de las muestras están más cercanas al equilibrio termodinámico, solamente si la competencia para difundir del hierro y de la alúmina es la misma que a baja temperatura (1400°C), lo cual no es el caso, ya que los espineles de hierro son líquidos a la temperatura de 2000°C y la difusión es mayor. Por lo tanto, en esas condiciones térmicas los resultados deberían mostrar menos espinel alúmina-magnesia y más compuestos de hierro. En la tabla III, a pesar de lo discutido anteriormente en este documento, la fase líquida consume la mayor cantidad de óxidos de magnesio y de aluminio contenido que lo esperado termodinámicamente. La descripción fenomenológica de la síntesis de espinel, a partir de los óxidos precursores, tiene que ver con bandas de óxidos que deben quebrarse para permitir la migración de átomos a distancias considerables (a escala atómica). Tales iones como Mg^{2+} en MgO y Al^{3+} en Al_2O_3 son comúnmente determinados como fijos en los sitios apropiados en las celdas, por tanto, es difícil para ellos moverse a los

sitios vacíos. Se puede suponer que los iones Fe^{3+} no entran en la estructura del $MgAl_2O_4$, pero también cabe suponer que el Fe^{3+} cambia su estado de valencia a Fe^{2+} y forma el $FeAl_2O_4$.

Además la hematita es un aditivo que no sólo disminuye la temperatura de reacción, especialmente porque la distribución de cationes no es solamente geométrica; también por la competencia entre el hierro y el aluminio por los sitios tetraédricos y octaédricos se crea una distorsión en la estructura y el parámetro de red se ve modificado.

Se llevaron a cabo múltiples experimentos, además de los que han sido esquematizados en la tabla II para probar lo anterior. La figura 7 muestra el amplio rango de composiciones que fue empleado. Nótese la variedad de las posibles fases producidas en el sistema $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$.



De acuerdo a los patrones de difracción, el parámetro de red es de 8.0831 Å tanto para el espinel producido a 1400°C en el horno de resistencia eléctrica, como para el obtenido a 2000°C en el horno de microondas. Este resultado sugiere que la energía que entra en la muestra es muy similar en ambos casos.

La adición sucesiva de hierro (como hematita), reduce la cantidad de espinel $MgAl_2O_4$. Otro producto es $Fe_2Al_2O_4$, como se presenta en la tabla II.

Una observación importante fue que el espinel $MgAl_2O_4$, que fue producido con una concentración alta de hematita, cambia su parámetro de red desde 8.0831 a 8.08 Å, circunstancia que produce ligeros cambios en los picos de difracción (Ley de Bragg). Otro aspecto interesante es que la intensidad de los picos también varía, por ejemplo, el plano (1,1,1) localizado a 19.028° (2θ), que tiene una intensidad relativa de 0.35, en el espinel cambia a

una intensidad de 0.04 y 18.987° . La intensidad de los picos está relacionada con el factor de estructura, y éste último con las coordenadas fraccionales de cada átomo en la malla. Un aspecto que debe ser tomado en cuenta es que el parámetro de oxígeno, el cual corresponde a la distancia entre el ion de oxígeno y el vértice a lo largo de las diagonales, está afectado por la distorsión que se introduce en la malla por los iones metálicos. Por el tamaño de los sitios tetraédricos y octaédricos esto cambia, y los cationes pueden cambiar sus posiciones de tal forma que el parámetro de orden (d) del espinel se modifique, dando lugar a un factor de estructura que cambia los picos. La distribución de cationes que ha sido presentada (ecuación 2) corresponde a un espinel libre de hierro. La figura 8 muestra que la relación entre d (calculado a partir de la ecuación 2, parte baja de la curva) con respecto a la temperatura permite ver que el espinel no es normal (en el espinel normal d es igual a 1).

El parámetro de red del espinel es 8.08 \AA . En este trabajo se muestra que el espinel normal no se produce cuando la hematita se encuentra en pequeñas cantidades en la mezcla; a medida que la cantidad de hematita aumenta el espinel "normal" se produce en mayor cantidad. El efecto neto del hierro es que la temperatura aparente aumenta cuando la hematita es parte del sistema, lo cual es razonable debido a que el punto de fusión de los compuestos de hierro son bajos. El efecto global está representado por la constante en la ecuación 2 (25540 J/mol), lo cual está relacionado con la energía para el proceso de difusión. De acuerdo con la explicación que relaciona las vacancias y puntos de fusión arriba descrita, más hierro implica que la difusión del aluminio es más difícil. En la figura 8 hay otras dos curvas calculadas con la misma ecuación, pero considerando 1.5 y 2 (curva superior) veces el valor de energía (38310 y $51\ 080 \text{ J/mol}$). La línea se mueve de tal manera que se puede observar que el orden del parámetro es casi el mismo a alta temperatura cuando el hierro está presente, lo cual significa que las curvas y los resultados son confiables. Esta evidencia se sostiene en el hecho que el patrón de la difracción de rayos-X fue tomado a 25°C a partir de muestras obtenidas a partir de un horno de arco eléctrico, y el exceso de MgO fue removido en HCl caliente.¹⁰

El espinel obtenido a baja temperatura por procesos como los de reacción en estado sólido tiende

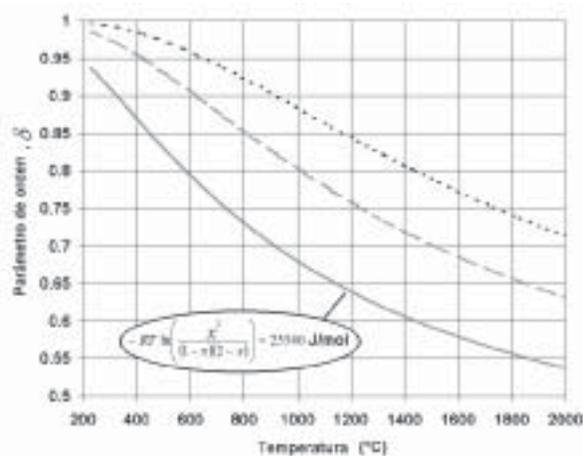


Fig. 8. Parámetro de orden d como función de temperatura.

a mostrar una estructura normal. En este patrón de difracción los picos no corresponden al espinel normal. A bajas concentraciones de hierro, el espinel que se obtiene es igual que el espinel normal, sin importar si fue producido por calentamiento convencional a 1400°C o por microondas a 2000°C . Cuando el proceso fue realizado en un sistema binario, la fase formada es principalmente espinel. En la figura 9 se presentan varias composiciones donde el espinel fue encontrado.

Con respecto a la presencia del espinel $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$, el presente estudio corrobora y amplía los resultados presentados por Moon y Phillips¹³ a 1500°C .

Una vez que se ha comprobado la formación de espinel se llevaron a cabo las observaciones me-

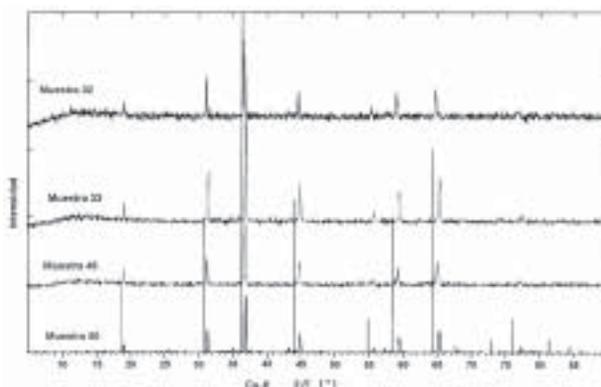


Fig. 9. Patrones de difracción de rayos X de varias muestras obtenidas a 1400°C que muestran $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$. Las composiciones (% molar) son: Muestra 50) $35 \text{ MgO-55 Al}_2\text{O}_3\text{-10 Fe}_2\text{O}_3$; Muestra 46) $50\text{-MgO-40Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3$; Muestra 33) $40 \text{ MgO-55 Al}_2\text{O}_3\text{-10 Fe}_2\text{O}_3$; Muestra 32) $40 \text{ MgO-40 Al}_2\text{O}_3\text{-20 Fe}_2\text{O}_3$.

dante microscopía de fuerza atómica, para tratar de describir las posibles etapas que intervienen en el crecimiento de los cristales de espinel. Se aprecia estructura celular para las dos rutas de producción utilizadas (convencional y microondas) (figuras 10 y 11). Se sugiere que el resultado del sobreenfriamiento constitucional del sistema reaccionando se debe a la acumulación de impurezas cercanas a la superficie. El análisis de las fronteras de los cristales que se llevó a cabo mediante espectrometría de rayos X (EDX) pone en evidencia una mayor concentración de hierro (tabla VI).

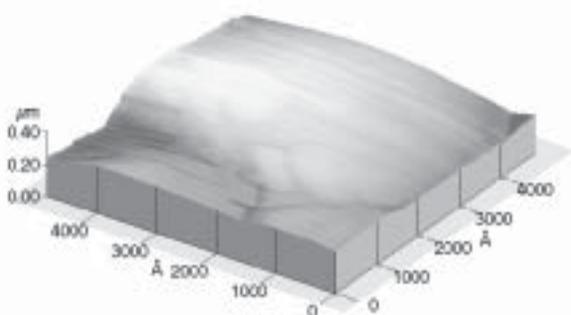


Fig. 10. Vista tridimensional (3D) de la superficie del espinel mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al₂O₃-45 MgO- 5 Fe₂O₃, mediante calentamiento convencional.

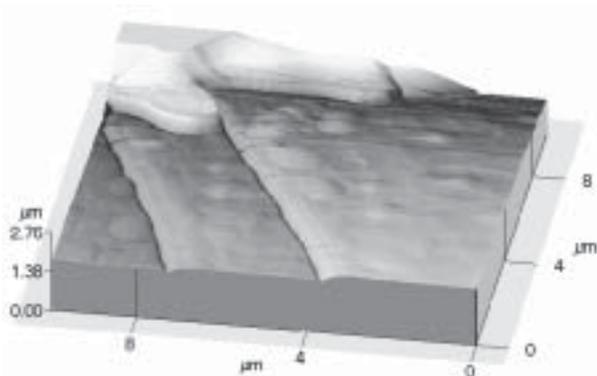


Fig.11. Vista tridimensional (3D) de la superficie del espinel mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al₂O₃-35 MgO- 15 Fe₂O₃, mediante microondas.

Tabla VI. Análisis mediante EDX en diferentes puntos de la frontera de los cristales de Mg(Al,Fe)₂O₄.

Elementos	Muestra obtenida a partir de una mezcla de 50 Al ₂ O ₃ -30 MgO -20 Fe ₂ O ₃ (% molar) calentada convencionalmente.	Muestra obtenida a partir de una mezcla de 50 Al ₂ O ₃ -40 MgO - 10 Fe ₂ O ₃ (% molar) calentada mediante microondas.	Composición en el cristal tipo dendrita
O	59.2	64.37	62.44
Mg	5.26	4.74	26.1
Al	32.06	24.11	5.23
Fe	3.51	6.78	6.18
O	54	62.5	60
Mg	6.19	5.06	27.14
Al	35.7	24.71	5.54
Fe	4.11	7.73	7.32
O	56.68	62.59	58.93
Mg	5.95	3.9	28.15
Al	33.22	25.36	5.35
Fe	4.16	8.15	7.57
O	53.7	59.88	57.88
Mg	6.27	5.16	26.35
Al	35.48	26.74	6.5
Fe	4.55	8.23	9.27

La distribución de las impurezas en los cristales del espinel formado depende del gradiente de temperatura. En estos experimentos el calor fue extraído del centro de la muestra hacia el exterior, en dirección perpendicular al frente de crecimiento. En estas condiciones las impurezas se desplazan del centro a la periferia y, por lo tanto, la concentración de éstas es mayor en las fronteras que en el centro. Se ha observado que las muestras, en las que se utilizaron microondas como fuente de energía, contenían cristales parecidos a dendritas en algunos lugares. Este hecho demuestra que la rapidez de enfriamiento se vuelve suficientemente alta en ciertos lugares y que la estructura celular de la superficie se perturba con una tendencia a formar dendritas o monocristales (Wiskers). Se encuentra que el cristal crece mediante la formación sucesiva de escalones (figura 12) vía la penetración de partículas en la estructura, pero solamente en sitios privilegiados para el crecimiento.

to, los cuales son la fuente de los escalones. En las condiciones de crecimiento las secciones con escalones desaparecen, dejando una superficie regular en la cual se puede dar crecimiento de nuevos escalones, tan pronto como se presenten nuevas fuentes de escalones. Esto puede ser explicado por diferentes velocidades de crecimiento, las cuales dependen a su vez de la cantidad de materia llegando desde la superficie mediante difusión. Se observan, además, terrazas amplias sobre algunos de los esca-

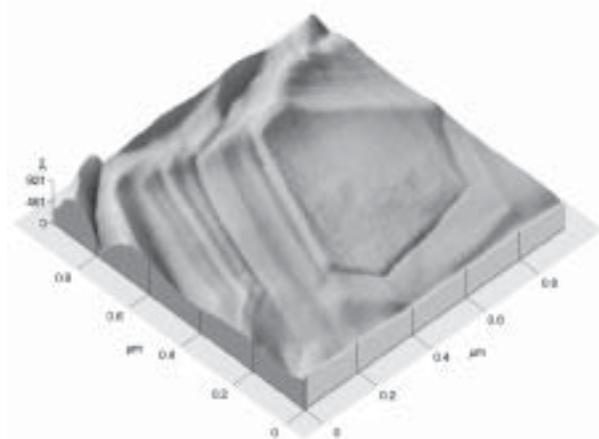


Fig. 12. Ejemplo típico de la morfología de la superficie clivada del espinel. Muestra de la figura 11.

nes, las cuales sugieren crecimiento estable.

Algunos escalones muestran bordes redondeados (figura 13), lo cual demuestra que la difusión superficial puede no ser uniforme, y que en algunos casos lleva al empobrecimiento de soluto de un escalón y que en otros se den cristales elongados se-

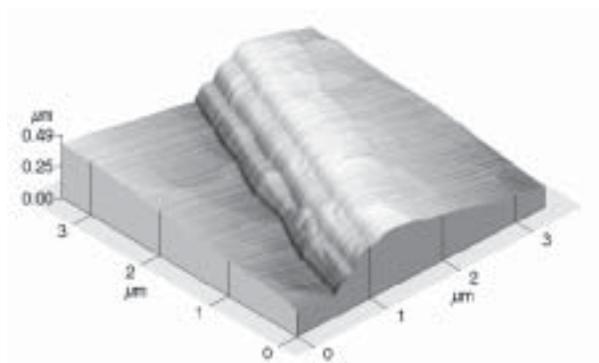


Fig. 13. Imagen de microscopía de fuerza atómica de la frontera de los escalones en una muestra obtenida a partir de una mezcla (% molar) de $50 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ MgO-} 20 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, mediante microondas.

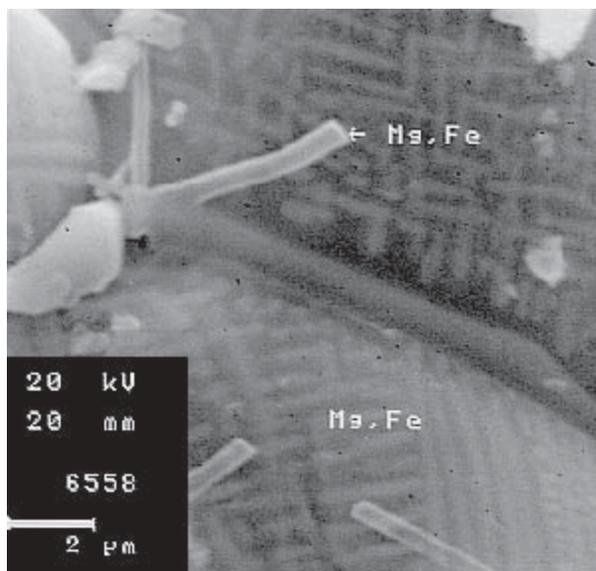


Fig. 14. Imagen de microscopía electrónica de barrido. La dendrita es más rica en Mg y Fe. La muestra corresponde a la de la figura 13.

mejantes a dendritas (figura 14).

El análisis (EDX) de los cristales en forma de dendrita revela una concentración mayor de hierro y de magnesio (tabla VI). Se observó un incremento en el número de cristales presentes en las muestras que fueron obtenidos mediante microondas. Esto se podría explicar por una interacción con el campo eléctrico que resulta en fluctuaciones de energía que contribuyen a la formación de microcristales estables.

Las observaciones realizadas mediante microscopía de fuerza atómica (figuras 15 y 16) también

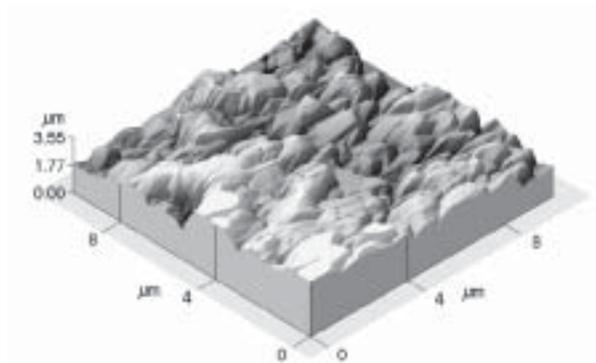


Fig. 15. Vista tridimensional (3D) del crecimiento de un cristal mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de $50 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ MgO-} 20 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, mediante microondas.

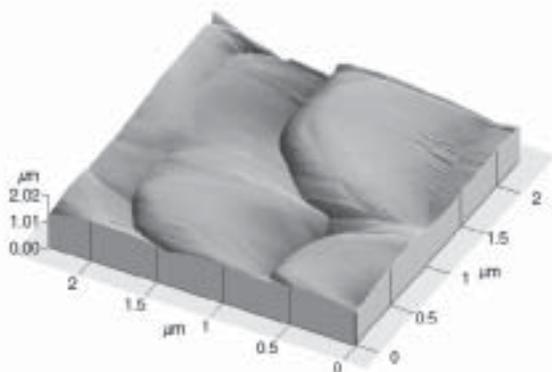


Fig. 16. Vista tridimensional (3D) del crecimiento de un cristal orientado. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -45 MgO - 5 Fe_2O_3 , mediante microondas.

evidencian que en las muestras obtenidas mediante microondas hay crecimiento orientado posiblemente en la dirección del campo eléctrico.

Conclusiones

En este trabajo se demostró que la producción del espinel magnesia-alúmina a 1400°C es posible cuando se agrega hematita a la mezcla de magnesia y alúmina. La presencia de hierro produce maghemita y magnesioferrita.

Por encima del 50% molar de hematita, la muestra no presenta más compuestos con hierro y la hematita queda libre de la solución.

Un aspecto importante es que el hierro no es una impureza, si no más bien un aditivo para disminuir la temperatura de procesamiento del espinel.

Se presentan en este trabajo las fases que pueden encontrarse en el sistema alúmina-magnesia-hematita, que no ha sido completamente reportado. Los cálculos termodinámicos dependen de la consistencia de los datos; en este documento se muestra que hay diferentes tipos de espinel, lo que explica el amplio rango de valores de constantes termodinámicas. La adición de hematita no inhibe la producción del espinel alúmina-magnesia, a menos que alcance los valores del 8% a 1400°C o 15% a 2000°C , valores para los cuales el equilibrio promueve la formación del espinel de hierro; este efecto no se reduce con la temperatura, lo que prueba que el cambio de fase al estado líquido juega un papel en la difusión de los iones de hierro sobre la de los iones de aluminio. La presencia del hierro

induce la producción del espinel magnesia-alúmina en la estructura normal a alta temperatura, y la estructura tiene un parámetro de red de 8.0831 \AA . El hierro induce el orden en el espinel alúmina-magnesia; cuando el MgAl_2O_4 se obtiene con hierro a alta temperatura el orden es similar al preparado por procesamiento en estado sólido a bajas temperaturas. Los resultados confirman que los iones de aluminio reducen su movilidad cuando el hierro está presente, lo cual explica por qué el espinel MgAl_2O_4 no se produce arriba de los porcentajes de hematita antes mencionados.

Por otra parte, la presencia de hierro altera las propiedades estructurales de la superficie, tomando en cuenta el método de procesamiento. En ambos casos la difusión se vuelve no-uniforme. Se presentan series de escalones y terrazas sucesivas que posiblemente constituyen el mecanismo de crecimiento del espinel. La interacción del campo eléctrico crea fluctuaciones energéticas que contribuyen a la formación de microcristales estables. Se especula que los cristales están orientados por el campo eléctrico, lo que por supuesto requiere un trabajo posterior.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la UANL, por su apoyo económico. Oxana Kharissova también expresa su gratitud a la Secretaría de Relaciones Exteriores de México.

Resumen

En este trabajo se describe la influencia del hierro sobre la microestructura, el parámetro de orden y la morfología del espinel en el sistema Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3 . El espinel se produjo calentando una mezcla de los óxidos en un horno de resistencia eléctrica a 1400°C por 15 horas y utilizando microondas como fuente de energía, lo que permitió alcanzar temperaturas de más de 2000°C y tiempos de procesamiento de tan sólo 30 minutos. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, espectrometría de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA) en modo de contacto. Se determinó que el hierro agregado como hematita favorece en ciertas condiciones la formación de espinel MgAl_2O_4

y que modifica el parámetro de orden. Con respecto a la morfología, las imágenes muestran escalones y terrazas que proporcionan una idea sobre el posible mecanismo de crecimiento de los cristales.

Palabras clave: Espinel, Microondas, Hierro, Parámetro de orden.

Abstract

The influence of iron over the microstructure, order parameter and morphology of the spinel in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ system is described in this document. Spinel was produced by means of electric resistance at 1400°C and microwaves at temperatures over 2000°C . The obtained samples were analyzed by means of X-ray diffraction, X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) in contact mode. It was determined that iron in hematite promotes, under certain conditions, spinel MgAl_2O_4 formation and that the order parameter is modified. Regarding morphology, images show step and flat zones that helped provide an idea of the growth mechanism of the crystals.

Keywords: Spinel, Microwaves, Iron, Order parameter.

Referencias

1. W. Kingery, H. Bowen, D. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, (1976) pp. 64, 991
2. D. Maschio, B. Fabbri, C. Fiori, "Industrial applications of refractories containing magnesium aluminum spinel", *Industrial Ceramics*, 8 (1988) 3, pp. 121-126
3. K.T. Jacob, K.V. Jayadevan, Y. Waseda "Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of MgAl_2O_4 ", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998), pp. 209-212
4. V.K. Singh, R.K. Sinha "Low temperature synthesis of spinel" *Mater. Lett.* 31 (1997), pp. 281-285.
5. J. Aguilar, M. González, I. Gómez, "Microwaves as an energy source for producing magnesia-alumina spinel". *Journal of Microwave and Electromagnetic Energy*, 32 (1997), pp. 74-79
6. L. Darken, R. Gurry, "Physic Chemistry of metals", McGraw Hill Company (1953)
7. F.A. Hummel, "Introduction to phase equilibria in ceramic systems", Marcel Dekker Inc. (1984), pp. 347-354
8. D.R. Stull, Prophet, "Joint Army Navy Air Force Thermochemical Tables", National Standard Reference Data, Washington (1971)
9. O. Kubaschewski, C.B. Alcock "Metallurgical thermo-chemistry", Fifth Edition, Maxwell Macmillan International Editions (1989), pp. 284, 294, 326, 328, 330
10. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1997. Joint Commite on Powder Diffraction Data
11. P. Zhang, T. Debroy, S. Seetharaman, "Interdiffusion in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinel with and without dopants", *Metallurgical and Mater. Transac. A.*, 27 (1996), pp. 2105-2114
12. C. Boudias, D. Monceau, "CaRline Crystallography Version. 3.1", ESM Software (1998), France
13. A.K. Moon, M.R. Philips, "Iron and spinel precipitation in iron-doped sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991), pp. 865-868.