

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES
CERAMICOS EXPUESTOS A UN CAMPO DE MICROONDAS"**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

MARIA IDALIA DEL CONSUELO GOMEZ DE LA FUENTE

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. OCTUBRE DE 1998

TD
Z5853
.M2
FIME
1998
G6

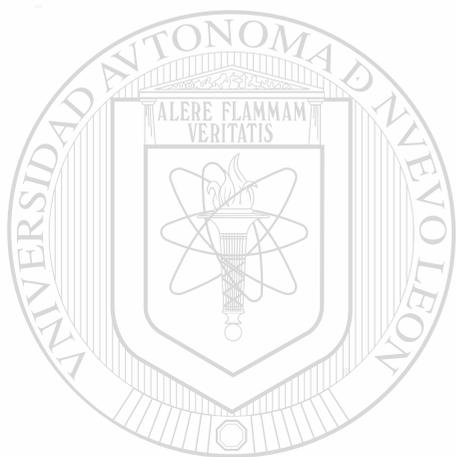
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES
FERTILIZANTES

CERAMICOS EXPUESTOS A UN CAMPO DE MICROONDAS"

M. I. C. G. F.,
M. N. C.



1020145310



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

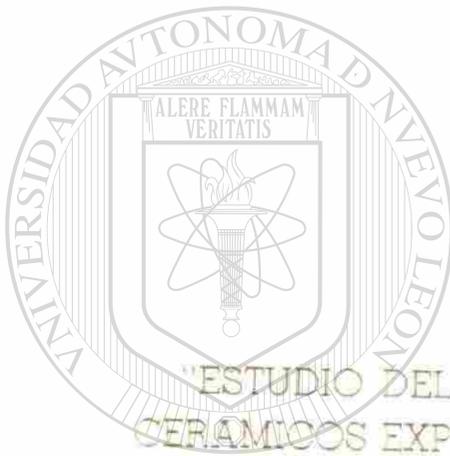
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA, MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES
CERÁMICOS EXPUESTOS A UN CAMPO DE MICROONDAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

MARIA IDALIA DEL CONSUELO GOMEZ DE LA FUENTE

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. OCTUBRE DE 1998

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES
CERAMICOS EXPUESTOS A UN CAMPO DE MICROONDAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

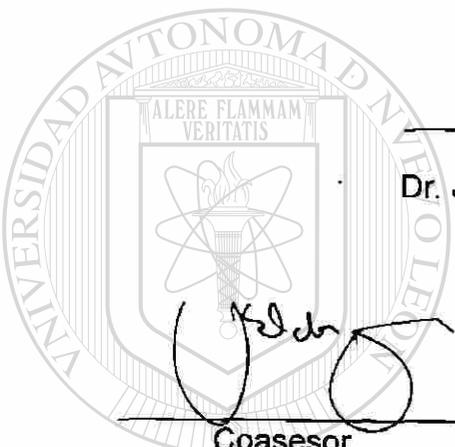
MARIA IDALIA DEL CONSUELO GOMEZ DE LA FUENTE

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. OCTUBRE DE 1998

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas" realizada por la M.C. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis




Asesor
Dr. Juan Antonio Aguilar Garib

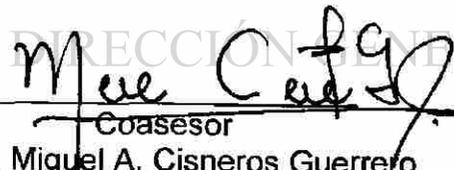

Coasesor
Dr. Ubaldo Ortiz Méndez


Coasesor
Dr. Rafael Colás Ortiz

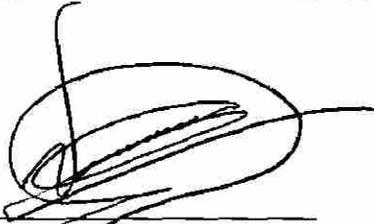
U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS


Coasesor
Dr. Miguel A. Cisneros Guerrero

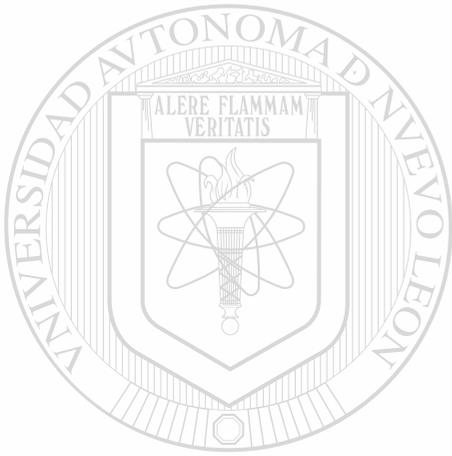

Coasesor
Dr. César A. Núñez López


Ve. Bo.
M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Octubre de 1998.

0149-43660

TB
Z5853
.M2
FIME
1998
G6



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

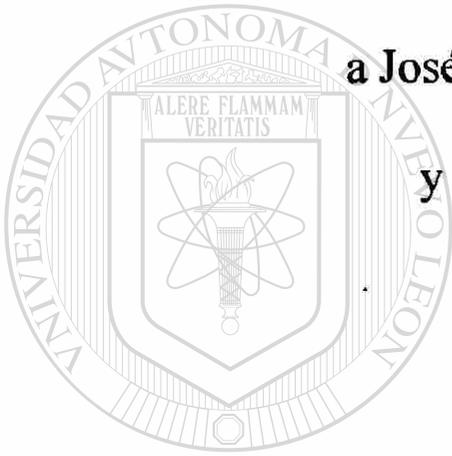


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

**Gracias a Dios por haberme permitido llegar al
final de esta etapa y con todo mi amor dedico
este trabajo a mis padres por darme la
oportunidad de vivir y convivir en una familia,
a José Antonio por compartir nuestras vidas
y a mis amigos, por coincidir en la vida.**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



AGRADECIMIENTOS

Al **CONACyT** por su apoyo económico.

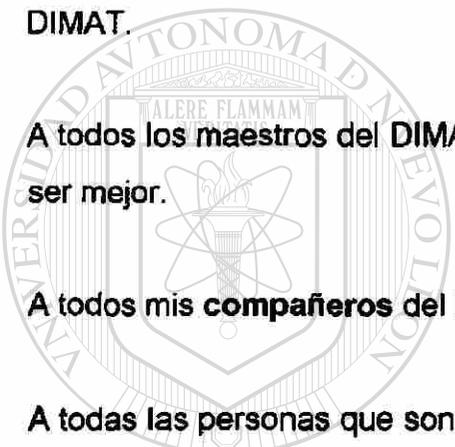
A la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**.

A los **Doctores** que me permitieron formar parte de una comunidad científica, el **DIMAT**.

A todos los **maestros del DIMAT** porque de alguna u otra forma me enseñaron a ser mejor.

A todos mis **compañeros del DIMAT**.

A todas las personas que son parte fundamental en el análisis y caracterización de los materiales utilizados y desarrollados en este trabajo y que mediante el transcurso del mismo se convirtieron en cómplices míos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Índice

Resumen	01
Capítulo 1.- Introducción	02
Capítulo 2.- Cerámicos	04
2.1 Introducción	04
2.2 Procesamiento de Cerámicos	05
2.3 Físico-Química de Cerámicos	09
2.3.1 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	14
2.3.2 Sistema CaO-ZrO_2	14
Capítulo 3.- Microondas	24
3.1 Introducción	24
3.2 Ondas Electromagnéticas	24
3.3 Espectroscopía	27
3.4 Ingeniería de Microondas	34
Capítulo 4.- Procedimiento Experimental	37
4.1 Introducción	37

4.2 Preparación de las Pruebas	38
Capítulo 5.- Resultados	46
5.1 Introducción	46
5.2 Circonato de calcio (CaZrO_3)	46
5.3 Espinel alúmina-magnesio (MgAl_2O_4)	50
5.4 Resultados de los Experimentos de Obtención de espinel Al_2O_3 -ZnO y perovskita BaO-TiO_2	51
Capítulo 6.- Discusión	68
6.1 Introducción	68
6.2 Relación del grado de sinterización y reacción en función de la potencia aplicada	68
6.3 Corrimientos Térmicos	76
6.4 Fenómenos de Reacción	77
6.5 Mecanismos sugeridos de reacción	79
6.6 Determinación de parámetros de control	82
6.7 Potencia Reflejada y Temperatura	85
Capítulo 7.- Conclusiones y Recomendaciones	103
Apéndice A.-	106

Determinación de las magnitudes de los campos eléctrico y magnético dentro de la guía de onda y análisis físico de la cavidad resonante utilizada en el presente trabajo.

Apéndice B	109
------------	-----

Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de CaZrO_3 .

Apéndice C	120
------------	-----

Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de MgAl_2O_4 .

Apéndice D	127
------------	-----

Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de BaTiO_3 y ZnAl_2O_4 .

Apéndice E	130
------------	-----

Determinación de la energía electromagnética consumida en el sistema total de cada experimento.

Referencias	131
-------------	-----

Lista de figuras	136
------------------	-----

Lista de tablas	139 [®]
-----------------	------------------

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Resumen

En el presente trabajo se estudia el comportamiento involucrado en el procesamiento de dos materiales cerámicos (CaZrO_3 y MgAl_2O_4) bajo un campo de microondas en la frecuencia de 2.45 GHz. Con este propósito se mezclaron materiales en proporciones estequiométricas 1:1 molar y se corrieron experimentos en una cavidad resonante de microondas con una fuente de energía de hasta 3000 Wats de potencia, alcanzándose las temperaturas termodinámicamente necesarias para llevar a cabo los procesos de reacción del circonato de calcio y del espinel alúmina-magnesio.

Se analizaron metalográfica, química y microscópicamente las muestras obtenidas, los resultados obtenidos proporcionaron los datos necesarios para sugerir los mecanismos de reacción involucrados mediante el análisis de un diseño de experimentos en el que intervienen las variables requeridas para la obtención de los procesos observados (masa, grado de compactación y potencia aplicada).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El análisis se complementó mediante el procesamiento de dos materiales con estructuras cristalinas similares a las tratadas aquí, como son el titanato de bario y el espinel alúmina-cinc, encontrándose que las diferencias están en función de los elementos que reaccionan.

Capítulo I

Introducción



El desarrollo tecnológico se basa entre otros en la implementación de nuevas técnicas de producción cuya función principal es la calidad del producto, acompañado con una disminución en costos energéticos de procesamiento. Partiendo de esta idea se inicia a principios de los setenta una nueva era en el ámbito de fuentes energéticas para el procesamiento de materiales: el uso de las microondas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La ingeniería de microondas como fuente de calentamiento, se ha desarrollado principalmente en el área de procesado de alimentos debido al elemento de composición fundamental en ellos: el agua, en la que el efecto de calentamiento se atribuye a la histéresis producida entre la polarización de la molécula H_2O y el vector campo eléctrico [1,2].

Sin embargo, a través de los años se ha generalizado el interés en la utilización de energía de microondas para el procesamiento de otros

materiales, integrándose grupos de investigación en diversas áreas como lo son: polímeros, cerámicos y metales [3,4,5,6].

Un criterio para la clasificación de los materiales de acuerdo a su comportamiento frente a un campo de microondas es a saber: reflejantes, absorbentes y transparentes. Entendiendo que la absorción se manifiesta como una generación de calor en el material, se han propuesto diversas tesis para la explicación física de la absorción de microondas, como lo son: polarización, disminución de resistencia, e interacción ión-vacancia, entre otros. Pero básicamente todas las tesis propuestas se caracterizan por fundamentarse en la generación de dipolos o corrientes parásitas en todo el volumen de un sistema considerado idealmente homogéneo.

El presente estudio plantea la generación de microestados de reacción química debidos a los efectos térmicos provocados por la absorción de energía de microondas en el material a procesar. Se obtiene una relación entre la potencia y la temperatura en los procesos de reacción de los cerámicos perovskita CaZrO_3 y espinel MgAl_2O_4 , adicionalmente se hace una comparación general con otros dos cerámicos de igual estructura cristalina, el BaTiO_3 y ZnAl_2O_4 los cuales vienen a confirmar las conclusiones obtenidas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El fundamento teórico para el desarrollo de sistemas de microondas se basa en los principios de la teoría electromagnética. Es por ello que en el presente trabajo se realiza un análisis físico del sistema en proceso. Así mismo, se lleva a cabo un análisis termodinámico de los sistemas de reacción, incluyendo el análisis cinético del proceso en sí.

Capítulo 2

Cerámicos



2.1 Introducción

El avance de la ciencia ha impulsado una carrera tecnológica, provocando, con ello, el mejoramiento continuo de los procesos de producción. Esto ha exigido a la industria refractaria productos de calidad y el desarrollo de materiales de alta tecnología, con propiedades acordes a los parámetros físico-químicos a las que se verán expuestos en los sitios en que se utilizan.

En este capítulo se presenta una semblanza de la ingeniería de cerámicos enfocándonos a los sistemas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y CaO-ZrO_2 y, debido a que sus estructuras a nivel atómico son fundamentales para entender sus propiedades físicas, se presenta una disertación general al respecto.

2.2 Procesamiento de Cerámicos

En la literatura se define a un cerámico como aquel material compuesto de uno o varios óxidos metálicos y no metálicos, que se caracteriza principalmente por su baja conductividad térmica y eléctrica así como fragilidad mecánica. También se encuentra que se define a los refractarios como aquellos materiales cerámicos (aunque existen también aleaciones refractarias) que tienen alta resistencia mecánica a altas temperaturas.

Es claro que el proceso de obtención de un material es determinante en las propiedades del mismo y los materiales cerámicos no son la excepción. Por esta razón existen diferentes rutas de procesamiento, de acuerdo a las características deseadas en el producto final. El procesamiento de materiales cerámicos y refractarios se fundamenta básicamente en la tecnología de polvos y electrofusión y se puede integrar por los pasos que se presentan de manera simplificada en el esquema presentado en la figura 2.1.

La pureza de la materia prima determina las características del producto final dada la formación de fases de menor punto de fusión, lo cual es un factor que propicia fallas durante el servicio de los materiales cerámicos, así mismo, la granulometría determina en gran medida las propiedades mecánicas que caracterizarán al material.

Los productos cerámicos se derivan de minerales naturales como los presentados en la Tabla 2.1 [7], aunque tales minerales son fáciles de encontrar en las minas, raramente tienen la composición precisa, pureza o morfología necesaria para conferir las propiedades deseadas a los componentes cerámicos producidos a partir de ellos. Por esta razón es común que para producir el polvo que será la materia prima se requiere un cierto número de pasos de sintetización que pueden consistir desde un simple

proceso de calcinación, el cual se basa en realizar una reacción endotérmica de descomposición en el cual una oxisal (tal como un carbonato o un hidróxido) se descompone dejando un óxido como producto sólido y liberando un gas; hasta la producción compleja y cara de precursores líquido/vapor para producción de sol-gel/vapor de polvos de inicio altamente puros y finos.

Las condiciones térmicas del proceso están en función de las características finales del material en sí. Las propiedades que exige la industria moderna, por ejemplo la metalúrgica, a los refractarios se les pueden obtener básicamente mediante el sinterizado, el cual se puede llevar a cabo en hornos de túnel, campana o rotatorios. En otros casos las exigencias son aún mayores, de tal forma que la única manera de obtenerlos es a partir de materiales electrofundidos [8,9]. En éste apartado, se hace referencia a las exigencias sobre el desempeño estructural del cerámico, las cuales son comunes en la industria pesada, pero también tienen otras aplicaciones que hoy se denominan como de alta tecnología. En esta industria se utilizan materiales tales como el carburo de silicio (SiC), el nitruro de boro (BN) y el titanato de bario (BaTiO₃) entre otros, que se utilizan principalmente como elementos electrónicos ya sea como resistencias, ferritas y piezoeléctricos. Estos materiales normalmente se producen en forma de triquitas, plaquetas y cermets [7], por lo que requieren que las condiciones de fabricación sean estrictamente controladas.

Se presenta aquí la ocasión de hacer la distinción general de material refractario y material cerámico, en el cual el valor del primero no está en su pureza sino en sus propiedades promedio, mientras que el material cerámico en general puede tener características específicas de acuerdo a la aplicación.

El procesamiento de materiales refractarios, como se mostró en la figura 2.1, parte de la mezcla de polvos cerámicos, grafito y resinas poliméricas para

formar el producto final que muy bien podría tener la forma de un ladrillo refractario sin estar necesariamente limitado a ésta. La materia prima no es tan pura como la utilizada en la manufactura de polvos cerámicos, además de que tienen una gran variación en su granulometría, ya que el mayor porcentaje de densificado (80-85%) ocurre en el proceso de conformado, donde el objetivo principal es el de alcanzar el mayor grado de empaquetamiento de partículas y un alto grado de homogeneidad, siendo los principales procesos de conformado: presionado en seco, extrusión, moldeo por inyección y maquinado en verde, entre otros. En estos procesos se deben controlar una gran variedad de parámetros para alcanzar un empaquetamiento óptimo. Estos incluyen, tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula, grado de aglomeración o dispersión, modo del flujo de polvo dentro de la herramienta de compactación, ciclo del tiempo y remoción de la pieza compactada.

En general, los métodos de consolidación se pueden clasificar en dos amplias categorías: seco y húmedo. Las técnicas en seco son aquellas en las cuales la porción de polvos inorgánicos predomina. Las técnicas vía húmeda son aquellas en las cuales los polvos inorgánicos se encuentran en un solvente acuoso, polimérico u orgánico.

Así, se tendrá que el compactado en seco es el proceso por el cual los polvos cerámicos son consolidados dentro de una cavidad de forma predeterminada a través de la aplicación de presión actuando en dirección uniaxial, la fuerza de compactación es aplicada general y solamente en la dirección vertical por pistones mecánicos o hidráulicos contraactantes, en el intervalo de presiones entre 20 y 300 MPa, comúnmente se utilizan bajas presiones en materiales base arcilla, mientras que para cerámicos de alta tecnología se requieren presiones altas; la mayoría de las formas cerámicas se consolidan por ésta técnica [10]. En la figura 2.2 se presenta un diagrama esquemático que muestra las principales fases de compactación.

La operación de quemado cumple una función mas bien de enlace, donde un componente sirve como unión entre los granos grandes, ya sea por reacción de alguno de los componentes de la arcilla, generándose una pequeña cantidad de líquido el cual sirve de unión vítrea al enfriarse o por descomposición de un enlace de carbonatos para formar un enlace carbono. Esta ruta de obtención, proporciona una microestructura complicada, a menudo con amplia porosidad, lo cual le confiere las propiedades típicas de este tipo de productos.

En la figura 2.3 se muestra en un diagrama esquemático idealizado la microestructura quemada, la cual está compuesta de granos grandes, granos de relleno (*filler*) y la fase de enlace (matriz) y se compara con la microestructura típica presentada por un cerámico de ingeniería.

El proceso de sinterizado se puede dar en varias formas: sinterizado en estado sólido (SSS), sinterizado en fase líquida (SFL), sinterizado en flujo viscoso (SFV) y sinterizado por vitrificación, donde el proceso está en función de la interrelación entre los sólidos, líquidos y la porosidad, como se muestra en el diagrama de la fig. 2.4.

El sinterizado en estado sólido comprende solamente sólidos y poros, corresponde a la línea del lado derecho de la figura 2.4. El sinterizado en fase líquida mezcla los tres componentes pero se concentra en la esquina sólida debido a que la mayoría de los componentes están en fase sólida (<20% líquido). El sinterizado en flujo viscoso involucra solamente líquido y poros y el sinterizado por vitrificación utiliza mucho mayor contenido de líquido que el sinterizado en fase líquida (>20%).

Ahora bien, el proceso convencional de manufactura de refractarios requiere, como se mencionó anteriormente, el quemado de las mezclas

granulares; pero, si las temperaturas de quemado aumentan hasta el punto de fusión de la masa y, si esta masa fundida se vacía en moldes, (similar al vaciado en metales) la densidad de los productos será mayor. A los productos resultantes de este proceso se les conoce como refractarios electrofundidos.

Cuando la pieza fue vaciada se presenta la cristalización y finalmente se tratan térmicamente para relevar esfuerzos y evitar así la formación de grietas. La fusión se efectúa en hornos de arco eléctrico a temperaturas de 1900 a 2200°C, el vaciado se realiza en dos o tres minutos para piezas de aproximadamente un metro cúbico, el tratamiento térmico se lleva a cabo en temperaturas de 900 a 1000°C disminuyéndolas en dos días hasta 250°C. Las principales aplicaciones de los refractarios electrofundidos es en los hornos para la producción de vidrio.

2.3 Físico-Química de Cerámicos

Como se definió anteriormente, cerámico es aquel material compuesto tanto de óxidos metálicos como no metálicos, además se caracterizan por tener enlaces iónicos o covalentes, aunque existen los cerámicos con enlaces del tipo Van der Waals y metálicos, no son muy comunes.

Una característica particularmente importante es la naturaleza no direccional del enlace iónico, comparada con la naturaleza direccional del covalente, esto indica que en los cerámicos de enlace iónico la atracción electrostática es igualmente favorable en todas las direcciones y no promueve por si misma una geometría de enlace local. En contraste, las geometrías de los cerámicos con enlace covalente están restringidas por la configuración orbital electrónica.

En la Tabla 2.2 se presentan los tipos de estructuras y coordinaciones presentadas por algunos cerámicos, los cuales cristalizan en estructuras compactas mayoritariamente, partiendo básicamente de las redes cúbica centrada en las caras (CCC) y hexagonal compacta (HC), donde los iones de mayor tamaño (usualmente los aniones) forman la estructura compacta y los iones de menor tamaño ocupan los sitios intersticiales.

A menudo se encuentra que el anión será el oxígeno, ya que muchos cerámicos importantes son óxidos, pero este anión puede también ser un halógeno (F, Cl, Br, Y), un ion nitrógeno o un ion de azufre. En el caso de los cationes con número atómico grande (como el circonio y el uranio) los cationes son de mayor tamaño que los iones oxígeno, por lo que la estructura será un arreglo compacto de cationes con los iones oxígeno insertados en los sitios intersticiales.

Estructura del cloruro de sodio.

Esta estructura consiste en una red aniónica CCC en la cual todos los sitios octaédricos están ocupados por cationes. Así que hay cuatro aniones y cuatro cationes en cada celda unitaria. Este arreglo particular de los iones asegura que el número de coordinación tanto del sodio como del cloro sea 6, y que la carga eléctrica quede balanceada. Muchos cerámicos, incluyendo el MgO, CaO y el FeO, tienen esta estructura. La figura 2.5 muestra la estructura del cloruro de sodio. Los iones cloruro están ubicados en los vértices normales CCC y los iones sodio en las aristas y centro del cubo.

Estructura de la fluorita.

Esta estructura es CCC, con aniones localizados en la totalidad de las posiciones tetraédricas. De modo que hay cuatro cationes y ocho aniones por

celda y el compuesto cerámico debe tener la fórmula AX_2 , como en la fluorita de calcio, CaF_2 , o ZrO_2 (fig. 2.6). El número de coordinación de los iones de calcio es 8, pero el de los iones del flúor es 4

Los óxidos con esta estructura, particularmente el ZrO_2 , UO_2 y CeO_2 tienen gran importancia tecnológica, tanto en aplicaciones estructurales como eléctricas y químicas. Es una estructura común para compuestos binarios en donde los cationes son lo suficientemente grandes de modo que se prefiere la coordinación octaédrica.

Corindón

Es el ejemplo más importante de un óxido basado en una estructura hexagonal compacta con los sitios octaédricos ocupados, se basa en el apilamiento hexagonal compacto de los iones oxígeno con $2/3$ partes de los sitios octaédricos ocupados. En la figura 2.7 se presenta su estructura.

La estructura de corindón se nombra así por el compuesto Al_2O_3 , también denominado comúnmente como α -alúmina o zafiro. Los cationes, basados en la estequiometría 2:3 catión:anión tienen una coordinación octaédrica y pueden ocupar dos terceras partes de los sitios disponibles.

Estructuras complejas de óxido (Perovskita).

Algunas cerámicas iónicas complejas, se basan en un sistema cúbico en el que se localizan más de dos tipos de iones en la celda unitaria. En estas estructuras, tanto la posición octaédrica como la tetraédrica están parcial o completamente ocupadas por iones.

La estructura cristalina del circonato de calcio es del tipo Perovskita, en la cual los iones Ca^{2+} y O^{2-} se combinan para formar una estructura cúbica compacta con los iones Zr^{4+} en los intersticios octaédricos. La estructura se ilustra en la figura 2.8 donde cada O^{2-} está rodeado por cuatro Ca^{2+} . En el centro de la celda unitaria cúbica centrada en las caras, el Zr^{4+} está octaédricamente coordinado a seis O^{2-} .

Estructura Espinel

La estructura espinel se basa en una super-red de iones oxígeno compactados en una estructura CCC con sólo una fracción de sitios octaédricos y tetraédricos ocupados. Los compuestos con estequiometría AB_2O_4 en los cuales los cationes A y B son bivalentes y trivalentes, respectivamente, se encuentran con estructuras tipo espinel.

La celda unitaria de espinel (fig. 2.9) contiene ocho subceldas CCC de oxígeno en un arreglo cúbico. La mitad de los sitios octaédricos y 1/8 de los sitios tetraédricos están ocupados. En un espinel normal (AB_2O_4) tal como MgAl_2O_4 los cationes Al^{+3} ocupan una mitad de los sitios octaédricos y los cationes Mg^{+2} ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos. Cuando el 50% de los cationes B son intercambiados con los cationes A, el arreglo se transforma en B[AB]O_4 , este tipo de estructura se conoce como espinel inverso.

La mayoría de los espineles ya sean normales o inversos tienen cierto grado de desorden en el intercambio de los cationes A^{2+} y B^{3+} , normalmente se encuentran como una solución sólida entre una forma ideal (ya sea normal o inverso) y un espinel desordenado en el cual la ocupación de los sitios es completamente al azar. El mineral de MgAl_2O_4 forma una estructura espinel normal altamente ordenada, en contraste con el MgAl_2O_4 sintético, cuyas temperaturas altas de cristalización y rapidez de enfriamiento, provocan

cierto grado de desorden. El espinel aluminato de magnesio es un compuesto altamente refractario de utilidad estructural. Los cerámicos de estructura espinel más importantes comercialmente podrían utilizarse como ferritas magnéticas suaves, empleadas en una amplia gama de aplicaciones tales como inductores, corazones de transformadores y cabezas de escritura/lectura para medios de almacén magnético.

Grafito.

El grafito es una de las estructuras cristalinas del carbono, es considerado algunas veces como un material cerámico, aunque está formado por átomos de un solo elemento (carbono) y no es una combinación de un metal y un no metal.

El grafito tiene estructura hexagonal tipo laminar como se muestra en la Figura 2.10, de apilamiento "ababa", y la distancia entre capas es considerablemente mayor (6.7×10^{-10} m.) que la distancia interatómica dentro de una capa (1.42×10^{-10} m.). Las capas se unen por fuerzas Van der Waals y el arreglo hexagonal de átomos por enlaces covalentes.

Esta forma alotrópica del carbón es una sustancia negra, brillante, blanda y al tacto es semejante al talco, que se presenta en escamas o láminas cristalinas levemente adheridas entre sí y que resbalan unas sobre otras.

El grafito tiende a oxidarse rápidamente a altas temperaturas. Debido a su peculiar estructura cristalina, se puede esperar que los efectos de radiación en el grafito difieran marcadamente de las otras redes más simétricas. La estructura anisotrópica naturalmente generará propiedades físicas altamente anisotrópicas.

2.3.1 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Tanto la alúmina (Al_2O_3) como el óxido de magnesio (MgO) son considerados como materiales estructurales, de alta dureza, baja ductilidad, alta expansión térmica, baja conductividad eléctrica y alta conductividad iónica.

En la fig. 2.11 se muestra el diagrama termodinámico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ donde se presentan las diferentes fases termodinámicamente estables. La zona de la fase espinel alúmina-magnesio (MgAl_2O_4) se obtiene a partir del 40 hasta el 60% en peso molar de MgO a temperaturas desde 1400°C hasta 2200°C dependiendo de la razón de mezcla de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

El análisis termodinámico para una razón estequiométrica 1:1 molar de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a la siguiente reacción:



a una temperatura de 2135°C , da como resultado un calor estándar de reacción de 2244.14 kJ/mol . Si en esta reacción se parte de MgCO_3 , en lugar de MgO , se tendría un calor estándar de reacción de 2361.139 kJ/mol .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.3.2 Sistema CaO-ZrO_2

El ZrO_2 está considerado como un material estructural cuyas propiedades de alta resistencia al desgaste y a la corrosión, aunado a sus propiedades de refractariedad, lo clasifican como un material idóneo en la industria vidriera, el compuesto CaZrO_3 es un material actualmente estudiado

en la industria refractaria [12] debido al alto costo que representa la utilización de ladrillos 100% ZrO_2 .

En la figura 2.12 se muestra el diagrama termodinámico de este sistema en donde se observa que el $CaZrO_3$ en solución sólida se presenta exactamente en 50% en peso molar de CaO , de acuerdo a la siguiente reacción estequiométrica:



y el análisis termodinámico para ésta reacción en condiciones estándar, de un calor de formación estándar de 1705.39 kJ/mol. Si se parte de $CaCO_3$ en lugar de CaO se tendría un calor de formación estándar de 1884.8 kJ/mol.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



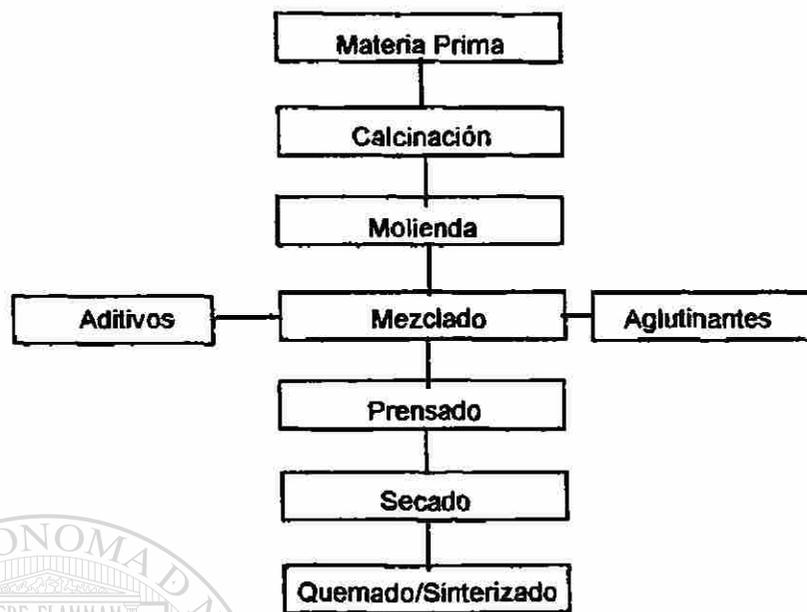


Fig. 2.1 Esquema del proceso de obtención de materiales cerámicos.

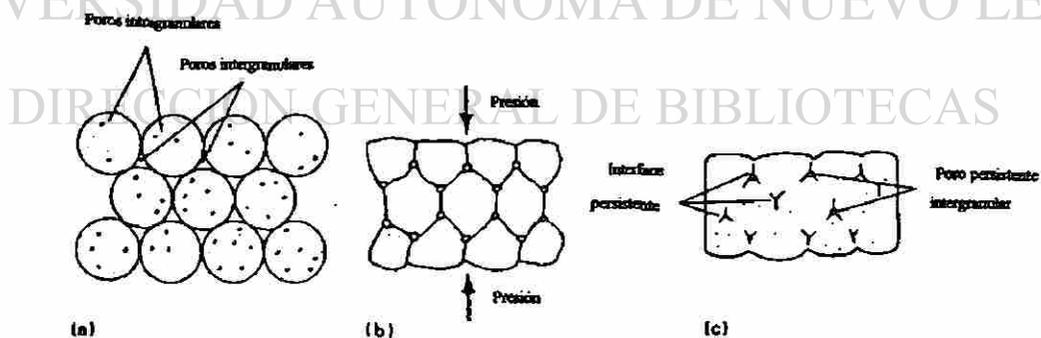


Fig. 2.2 Las tres fases de compactación para el aglomerado de polvos, a) gránulos esféricos empacados, b) gránulos empacados deformados, c) pieza presionada. [10]

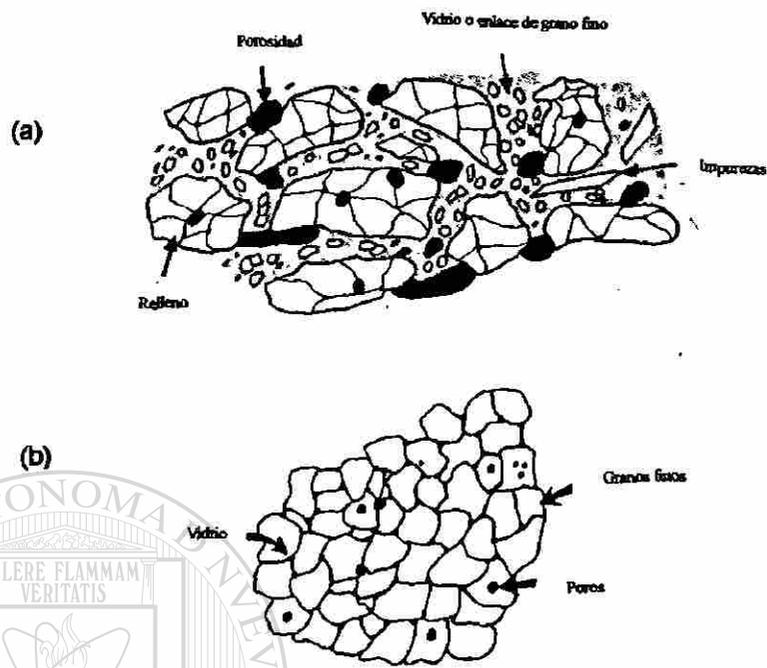


Fig. 2.3.- Microestructuras típicas de (a) un refractario y (b) un cerámico [7].

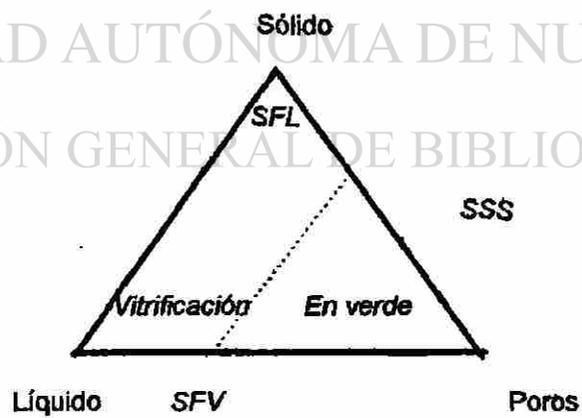


Fig. 2.4 Diagrama de interrelación sólido-líquido-porosidad

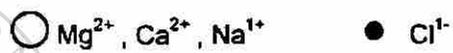
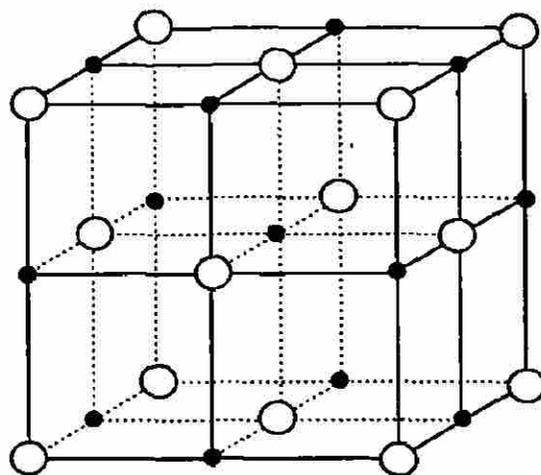


Fig. 2.5. Estructura cristalina del cloruro de sodio (NaCl)

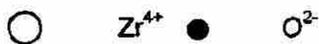
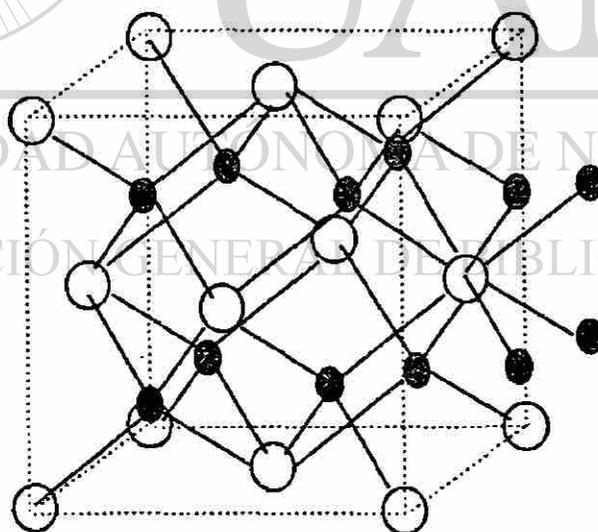


Fig. 2.6. Estructura Fluorita

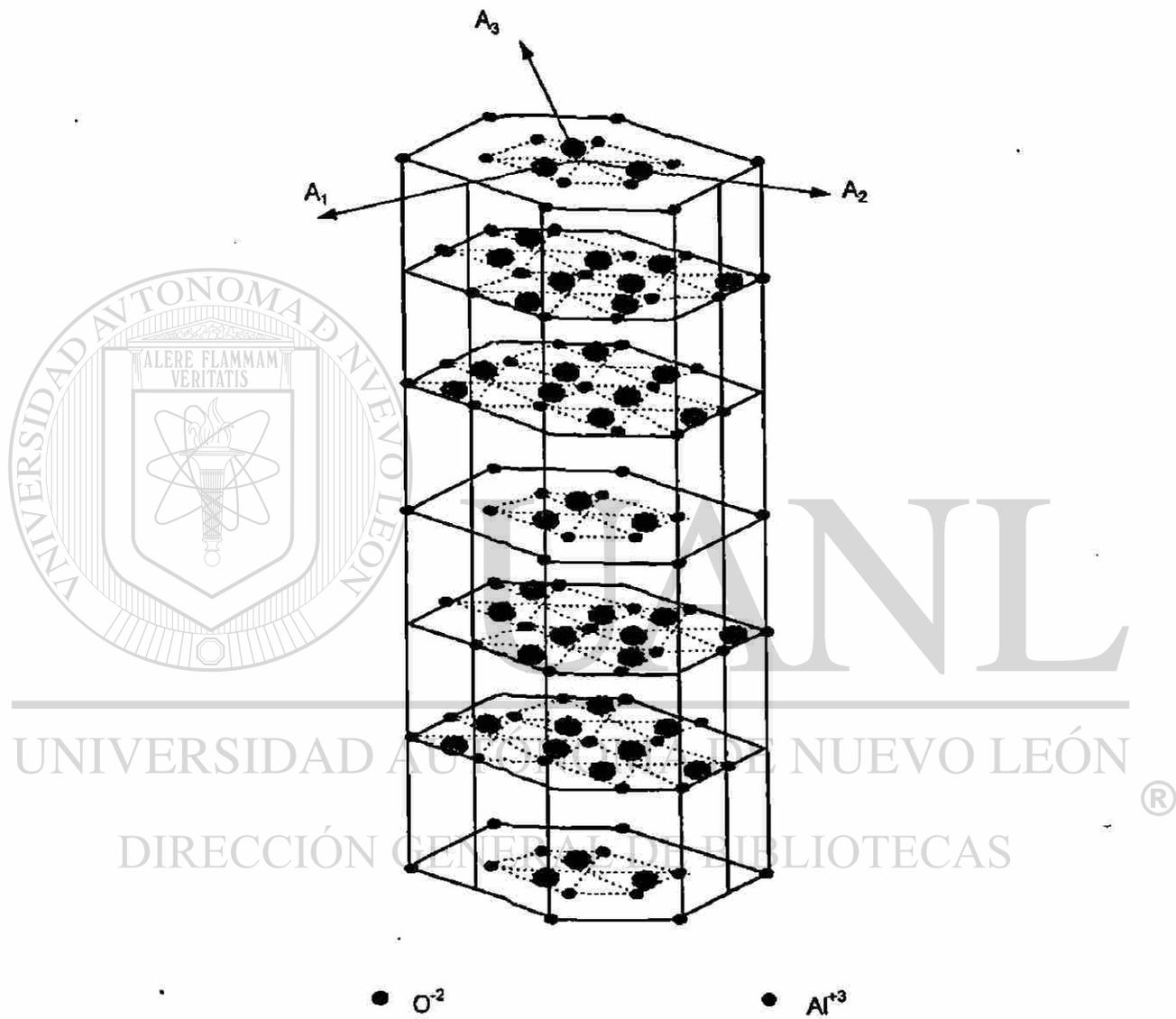


Fig.2.7 Celda unitaria del corindón (Al_2O_3). Los ejes A_n responden a los vectores de la base hexagonal.

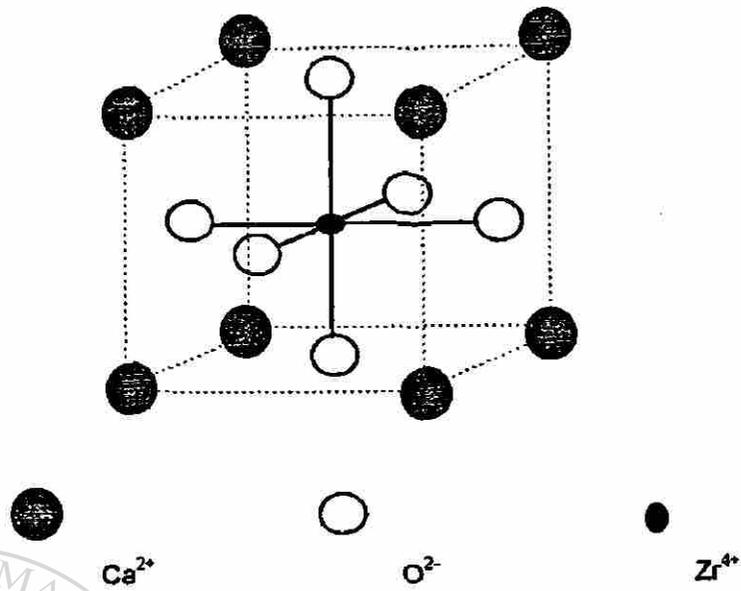
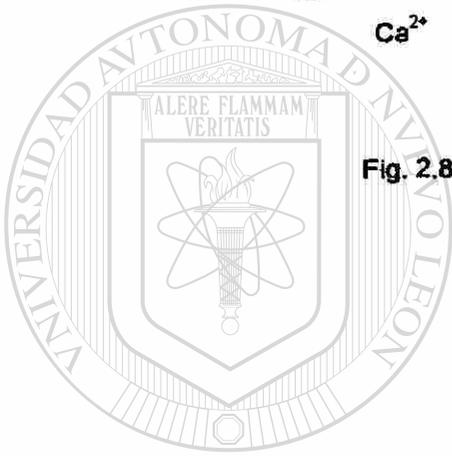


Fig. 2.8. Estructura cristalina perovskita.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

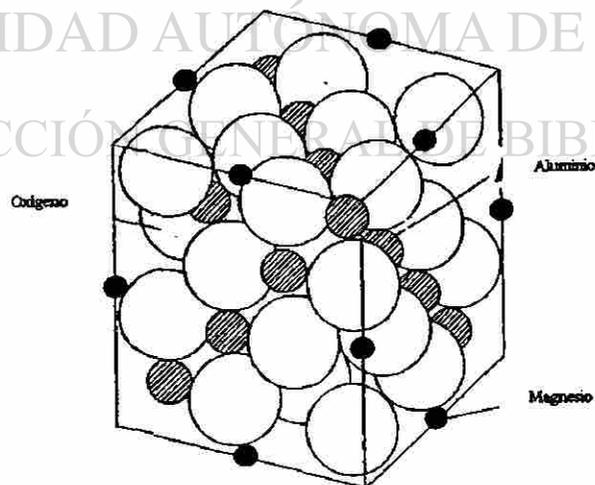


Fig. 2.9 Estructura cristalina tipo espinel [7].

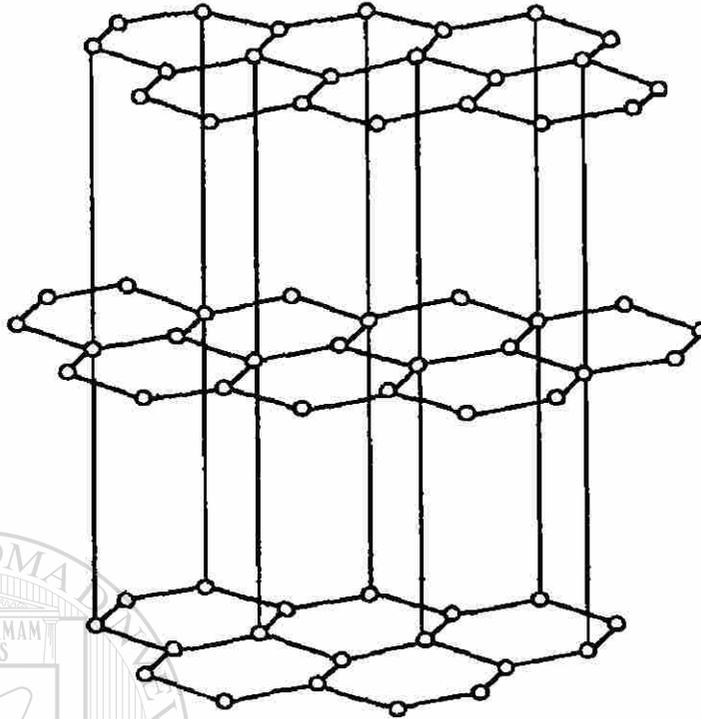


Fig. 2.10. Estructura hexagonal (pero no HC) del grafito cristalino.

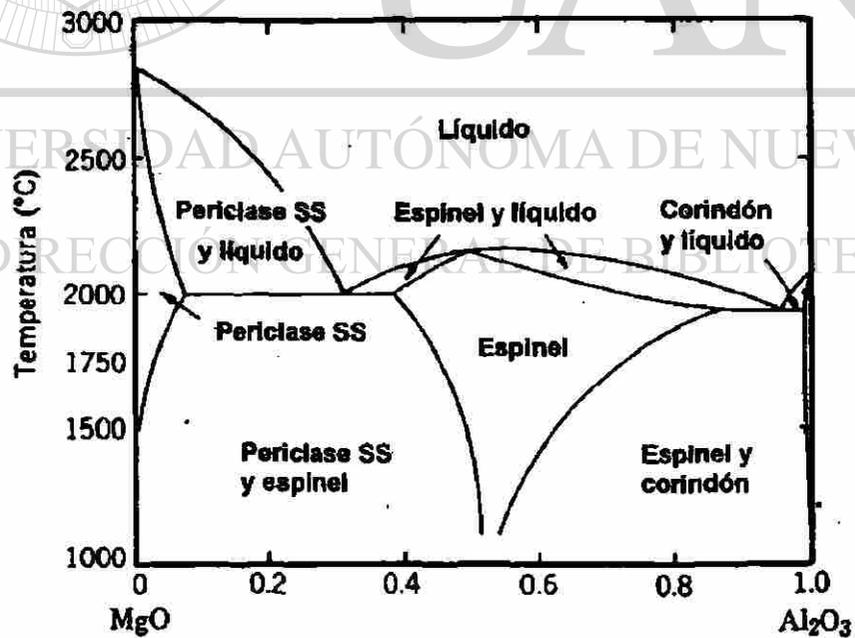


Fig. 2.11 Diagrama termodinámico de fases MgO-Al₂O₃ [11]

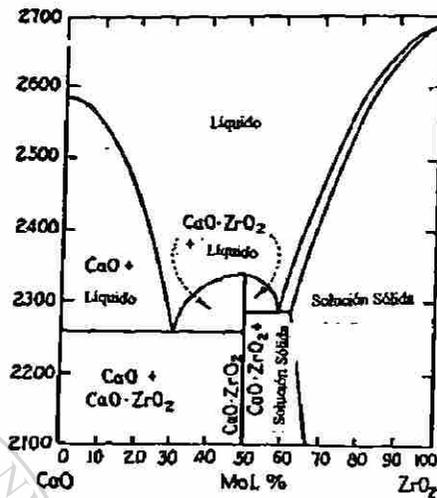


Fig. 2.12 Diagrama termodinámico de fases CaO-ZrO₂ [13]

Tabla 2.1

Algunos minerales naturales utilizados como materia prima para los cerámicos [7].

Mineral	Fórmula	Principales depósitos
Arcilla quemada (Caolinita)	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]_2$	Abundante
Arcilla brillante (Caolinita + diaspore)	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]_2 + Al_2O_3 \cdot H_2O$	S. Africa, USA, Israel
Cuarzo (ganister)	SiO_2	Abundante
Bauxita	$Al(OH)_3 + AlO \cdot OH$	Guyana, China
Kyanita	Al_2SiO_5	USA, India
Andalucita	Al_2SiO_5	S. Africa, Francia
Sillimanita	Al_2SiO_5	India, S. Africa
Magnesita	$MgCO_3$	Rusia, China
Dolomita	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	Abundante
Cromita	$(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$	S. Africa, Filipinas
Circón	$ZrSiO_4$	Australia, India, S. Africa
Grafito	C	China, Noruega

Tabla 2.2

Tipos de estructuras y coordinaciones normalmente presentadas por los cerámicos [7].

Empacamiento aniónico	No. de coord. de M y O	Sitios por cationes	Nombre de la Estructura	Ejemplo
Cúbica compacta	6:6 M:O	todos los octaédricos	Sal de roca	NaCl, KCl, LiF, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO
Cúbica simple	8:4 MO ₂	½ cúbica	Fluorita	ZrO ₂
Hexagonal compacta	6:4 M ₂ O ₄	2/3 oct.	Corindón	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Cúbica compacta	12:6:6 ABO ₃	¼ oct. (B)	Perovskita	BaTiO ₃ , CaZrO ₃
Cúbica compacta	4:6:4 AB ₂ O ₄	1/8 tet. (A) ½ oct. (B)	Espinel	MgAl ₂ O ₄
Cúbica compacta	4:6:4 B(AB)O ₄	1/8 tet. (A) ½ oct. (B)	Espinel (inverso)	Mg ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄

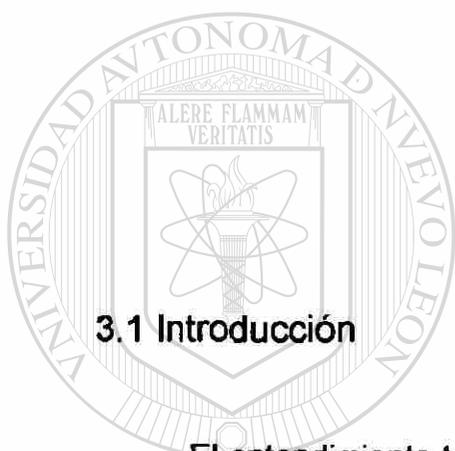
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Capítulo 3

Microondas



3.1 Introducción

El entendimiento teórico de los parámetros de control en un proceso es básico para inferir sobre el comportamiento y posible respuesta de las líneas de acción, es por ello que en el presente capítulo se hace una revisión de la interacción de la radiación con la materia definido como espectroscopía, haciendo énfasis en microondas.

3.2 Ondas Electromagnéticas

Cuando se lanza una piedra en un estanque, se ve una perturbación ondulatoria en el agua contenida en él, en donde:

- se propaga energía a puntos distantes y,

- la perturbación viaja a través del medio sin desplazarlo en la dirección de su movimiento.

En una onda electromagnética la perturbación consiste en un campo eléctrico y uno magnético oscilantes senoidalmente (Fig. 3.1). Las ondas electromagnéticas cubren un intervalo enorme de longitudes de onda (λ) y frecuencias (ν). Comúnmente, se consideran desde $\lambda = 10^3$ m hasta $\lambda=10^{-12}$ m. Debido a este amplio espectro de radiaciones y a las diferentes aplicaciones de acuerdo con sus frecuencias, se acostumbra clasificar a las ondas electromagnéticas en diversos grupos.

Ondas de radiofrecuencia:

Tienen longitudes de onda desde varios kilómetros hasta 0.3 m. Sus frecuencias varían desde unos cuantos kHz hasta 10^9 Hz. Estas son las ondas que se emplean en transmisiones de televisión y radio; son generadas electrónicamente, mediante circuitos donde oscila la corriente.

Microondas:

El intervalo de longitudes de onda va desde 0.3 hasta 10^{-3} m. El intervalo de frecuencia es de: 10^9 Hz hasta 3×10^{11} Hz. Estas ondas también son designadas como de ultra alta frecuencia (UHF) y son producidas mediante dispositivos electrónicos. Se emplean en radares y otras formas de telecomunicación y permiten el estudio del movimiento rotacional de las moléculas.

Infrarrojo:

El intervalo de longitudes de onda va desde 10^{-3} hasta 7.8×10^{-7} m, con un intervalo de frecuencias desde 3×10^{11} hasta 4×10^{14} Hz. Esta radiación es producida por cuerpos calientes. Permiten el estudio de los movimientos vibracionales de las moléculas. Por comodidad se le acostumbra subdividir en:

- infrarrojo lejano: λ de 10^{-3} a 3×10^{-5} m
- infrarrojo medio: λ de 3×10^{-5} a 3×10^{-6} m
- infrarrojo cercano: λ de 3×10^{-6} m a 7.8×10^{-7} m.

Visible:

Lo constituye la radiación dentro de un pequeño intervalo de longitudes de onda, que pueden ser detectadas por la retina humana. El intervalo de longitudes de onda es de 7.8×10^{-7} hasta 3.8×10^{-7} m. Con frecuencias que van desde 4×10^{14} hasta 8×10^{14} Hz. Esta radiación se produce por cambios en los estados atómico y molecular principalmente, debidos a rearrreglos electrónicos de baja energía. La importancia del estudio de este tipo de radiación es obvia. La óptica se encarga de buena parte de su estudio. La sensación producida en la retina se interpreta en el cerebro como color, el que varía de acuerdo con la longitud de onda.

- rojo: $\lambda = 7.8 - 6.22 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 3.84 - 4.82 \times 10^{14}$ Hz
- naranja: $\lambda = 6.22 - 5.97 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 4.82 - 5.03 \times 10^{14}$ Hz
- amarillo: $\lambda = 5.97 - 5.77 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 5.03 - 5.20 \times 10^{14}$ Hz
- verde: $\lambda = 5.77 - 4.92 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 5.20 - 6.10 \times 10^{14}$ Hz
- azul: $\lambda = 4.92 - 4.55 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 6.10 - 6.59 \times 10^{14}$ Hz
- violeta: $\lambda = 4.55 - 3.8 \times 10^{-7}$ m., $\nu = 6.59 - 7.89 \times 10^{14}$ Hz

Ultravioleta:

Se trata de ondas cuyo intervalo de longitud de onda va desde 3.8×10^{-7} hasta 10^{-9} m y frecuencias desde 8×10^{14} hasta 3×10^{17} Hz. Las descargas eléctricas producidas sobre átomos o moléculas son una fuente de esta radiación. Permite el estudio de las transiciones electrónicas de energía media en sistemas atómicos o moleculares. Gran parte de la radiación ultravioleta proveniente del sol que alcanza la tierra se absorbe por las capas más altas de la atmósfera produciendo iones (de ahí el nombre de ionosfera). A pesar de

ello, cierta proporción alcanza la superficie terrestre, la que es responsable de las quemaduras producidas por el sol.

Rayos X:

Son ondas cuyo intervalo de longitudes de onda varia desde 10^{-9} hasta 6×10^{-12} m. y con un intervalo de frecuencias de 3×10^{17} hasta 5×10^{19} Hz. Esta radiación fue descubierta en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923) y es proveniente de los electrones más cercanos a los núcleos atómicos. Sus aplicaciones en medicina son ampliamente conocidas, aunque debe tomarse en cuenta que sólo son factibles breves exposiciones a esta radiación, pues una exposición prolongada puede destruir completamente los tejidos o provocar lesiones genéticas de consecuencias irreversibles.

Rayos γ :

En general se acostumbra definir a esta radiación en un intervalo de 1×10^{-10} hasta por debajo de 10^{-14} m. y con frecuencias que van desde 3×10^{18} hasta 3×10^{22} Hz. Esta radiación es producto de procesos nucleares. La absorción de este tipo produce excitación y transformaciones en los núcleos.

Se le conoció como producto del decaimiento radiactivo de ciertos núcleos inestables.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS 3.3 Espectroscopía

El hecho de que la energía térmica puede transferirse en forma radiante es un fenómeno común para cualquiera que haya observado un calentador o una parrilla eléctrica, aún cuando haya vacío entre el objeto caliente y el receptor, de tal forma que la energía térmica no puede haber sido transferida ni por conducción, ni por convección. A éste fenómeno, espectroscopía, se le conoce como emisión y absorción de radiación electromagnética.

Cualquier sólido absorbe cierta fracción a_λ de la radiación de cierta longitud de onda λ que incide sobre su superficie y refleja el resto, a_λ se conoce como el coeficiente de absorción del sólido y depende del material en cuestión y las características de su superficie.

Pues bien, el teorema de Kirchhoff de 1860 indica que el cociente

$$\frac{E_\lambda}{a_\lambda} = J(\lambda, T) \quad (3)$$

donde $J(\lambda, T)$ conocida como potencia emisiva de la longitud de onda λ a la temperatura T , no depende en absoluto de las características del cuerpo emisor.

En 1879 Josef Stefan sugirió, a partir de datos obtenidos, que la energía total irradiada por cuerpos calientes es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura, cinco años después Ludwig Boltzmann demostró que $J_\lambda = \sigma T^4$ era cierta sólo para el cuerpo negro.

De acuerdo a los estudios experimentales presentados por Wienn, quien [®] determinó una relación que representaba los datos experimentales obtenidos por un grupo de científicos en la materia aproximadamente en el año de 1900 concluyó que los distintos sólidos presentan diferentes velocidades de emisión de radiación a la misma temperatura

En 1860, Gustav Robert Kirchhoff demostró un teorema sobre la energía absorbida y emitida por los cuerpos y lanzó un reto a los científicos de su tiempo, la respuesta fue proporcionada por Max Planck en 1900 quien dio origen a la teoría cuántica.

Ahora bien, como se refirió anteriormente, en espectroscopía se estudia la absorción y emisión de radiación electromagnética por la materia, donde, la serie de frecuencias absorbidas por una muestra es su espectro de absorción y las frecuencias emitidas constituyen el espectro de emisión. Un espectro de líneas comprende sólo frecuencias discretas y un espectro continuo comprende un intervalo continuo de frecuencias. Así, se tiene que un sólido calentado emite normalmente un espectro de emisión continuo y un gas calentado, que no esté a una presión muy alta, emite un espectro de líneas, correspondiente a las transiciones entre los niveles de energía permitidos cuánticamente de las moléculas individuales del gas.

Cuando una muestra de moléculas se expone a la radiación electromagnética, el campo eléctrico de la radiación ejerce una fuerza variable con el tiempo sobre las cargas eléctricas (electrones y núcleos) de cada molécula. Para tratar la interacción entre la radiación y la materia se utiliza la teoría de la mecánica cuántica, en particular la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

El tratamiento mecánico-cuántico muestra que una molécula en el estado estacionario m que es expuesta a la radiación electromagnética puede absorber un fotón de frecuencia ν y originar una transición a un estado de energía superior n si la frecuencia de radiación cumple $E_n - E_m = h\nu$, donde h es la constante de Planck. Esto es la emisión espontánea de radiación.

Exponiendo una molécula en el estado n a radiación electromagnética cuya frecuencia cumpla $E_n - E_m = h\nu$, aumentará la probabilidad de que la molécula experimente una transición al estado inferior m , con emisión de un fotón de frecuencia ν . La emisión debida a la exposición a la radiación electromagnética se denomina emisión estimulada.

Los estados electrónicos de una molécula están más ampliamente espaciados que los estados vibracionales, los cuales, a su vez, están más ampliamente espaciados que los rotacionales. Las transiciones entre estados electrónicos moleculares corresponden a absorción en las regiones del ultravioleta y visible, las transiciones vibracionales corresponde a la absorción en la región de infrarrojo y las transiciones rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas [15].

La energía de la radiación absorbida se disipa corrientemente por colisiones intermoleculares en forma de energía traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas, aumentando por tanto, la temperatura de la muestra.

Así, se tiene que la densidad de potencia $P_v = \sigma E^2$, la cual se libera sobre una unidad de volumen del material debida a la absorción de la energía electromagnética, es una de las características más generales de la interacción campo-materia. Sin embargo, esta característica está lejos de ser completa y los resultados de la interacción dependen, entre otros, a la partición de energía absorbida entre varios subsistemas que conforman la materia. Cada subsistema se especifica por su propia capacidad de excitarse por el campo electromagnético y llegar al estado de equilibrio.

Una consecuencia directa de la acción del campo electromagnético sobre el material es la excitación de un estado de desequilibrio relacionado con el movimiento ordenado de partículas cargadas libres o de enlace. Generalmente, la relajación de este estado al de equilibrio termodinámico es un complejo proceso de multifases.

Usualmente, la relajación más rápida se relaciona con el movimiento de cargas (es decir, la extinción de la corriente eléctrica si hay un subsistema de

cargas libres en la materia) o la relajación de polarización en el subsistema de cargas de enlace.

El segundo proceso más lento es la transición al equilibrio termodinámico local debido a la relajación de las perturbaciones de la distribución de la energía de Boltzmann.

Finalmente, el proceso más lento es el intercambio térmico que restaura el equilibrio en todo el volumen de la muestra. De acuerdo a los conocimientos de cinética química, este proceso sería el gobernante de la reacción.

Bajo la acción continua de radiación electromagnética, un cierto nivel de excitaciones de desequilibrio se desencadenan en la materia y la energía almacenada en cada tipo de excitación de desequilibrio es proporcional a su tiempo de relajación.

Los procesos térmicamente activados son gobernados por la dinámica del espacio-tiempo de un campo de temperaturas, el cual depende a su vez de la distribución de fuentes de calor.

En este sentido, el calentamiento con fuentes dispersas en todo el volumen (calentamiento volumétrico) es notablemente diferente del calentamiento convencional.

Según Andrei Gaponov [16], se deben de cumplir ciertas condiciones para tener un calentamiento volumétrico efectivo.

1. Calentamiento Intensivo. De acuerdo a la relación para la densidad de potencia absorbida $P_v = \sigma E^2$, la conductividad del material σ no debe ser nula.

2. Calentamiento Interno. Las dimensiones de la muestra no deben exceder la profundidad de penetración (que depende de las propiedades del material) del campo electromagnético dentro de la muestra.

3. Calentamiento Efectivo. Es deseable tener una fracción importante del total de la potencia absorbida en la muestra que será calentada.

Naturaleza del calentamiento de microondas

Los materiales responden al procesamiento de microondas a través de varios mecanismos [1,2,16,17]. Entre ellos se encuentran, como se mencionó anteriormente: rotación dipolar, o bien calentamiento resistivo, calentamiento electromagnético y calentamiento dieléctrico. Dependiendo de la sustancia, la respuesta puede ser exclusivamente de un mecanismo o una combinación de ellos.

La rotación dipolar trabaja sobre moléculas polares eléctricamente neutras [17] con cargas eléctricas positivas y negativas espacialmente separadas. Las moléculas expuestas al campo responden rotando sus respectivos polos en la dirección del incremento de la amplitud del campo de microondas (Fig. 3.2). La fricción molecular resultante genera calor instantánea y uniformemente a través del compuesto.

El calentamiento resistivo se provoca en conductores (o semiconductores) con resistividades relativamente altas. Hay dos subcategorías de materiales con alta resistividad que pueden experimentar este tipo de calentamiento cuando se exponen a energía de microondas [16]:

1. Aquellos materiales que tienen electrones libres o pares de electrón-vacancia. Ejemplos de estos materiales son: el carbón, el carburo de silicio y el silicio grado conductor.
2. Aquellos materiales que tienen un contenido iónico en el cual los iones tienen suficiente libertad de movimiento para generar suficiente corriente. Ejemplos de estos materiales son átomos cargados o radicales en soluciones electrolíticas o en matrices sólidas.

El calentamiento electromagnético ocurre en los materiales que poseen altas propiedades de susceptibilidad magnética y son expuestos a la energía de microondas. Los polos magnéticos de estos materiales se hacen rotar de una manera análoga a las moléculas polares en campos eléctricos oscilantes. Ejemplos de estos materiales son los óxidos magnéticos.

El calentamiento dieléctrico es una función de rotación dipolar y calentamiento resistivo. Efectos de relajación con los voltajes cargados asociados con el campo de microondas, determinan las propiedades dieléctricas y el factor de pérdida dieléctrico ($\epsilon_r \tan \delta$, donde ϵ_r es la permitividad relativa y $\tan \delta$ es el factor de disipación, siendo el ángulo δ una medida de la pérdida de potencia del dieléctrico [18]).

El mecanismo de calentamiento mas común en un material sometido a un campo de microondas es la polarización, matemáticamente este proceso se puede estudiar haciendo una analogía del átomo y sus electrones con una masa y un resorte, de tal forma que para inducirle el máximo de energía es necesario ponerlo 90° fuera de fase, así, si la fuerza motriz es una función coseno, la oscilación tendrá una funcionalidad seno en resonancia y una funcionalidad adicional coseno a frecuencias mayores o menores de la resonancia.

Ahora bien, se sabe que las propiedades dieléctricas de los materiales son función de la temperatura, y se ha encontrado [19] que en general, el incremento en constantes dieléctricas con la temperatura se debe principalmente a un incremento en polarizabilidad debido a la expansión volumétrica, el bajo valor del factor de pérdida a temperatura ambiente en los cerámicos con bajo nivel de absorción, probablemente es causado por impurezas de las fases cristalinas primarias y secundarias en las uniones de grano y a lo largo de las fronteras de grano, donde el rápido incremento en $\tan\delta$ con el incremento en temperatura comúnmente observado en cerámicos policristalinos se asocia con un suavizamiento de fases amorfas intergranulares resultando en un incremento localizado en conductividad eléctrica.

3.4 Ingeniería de Microondas

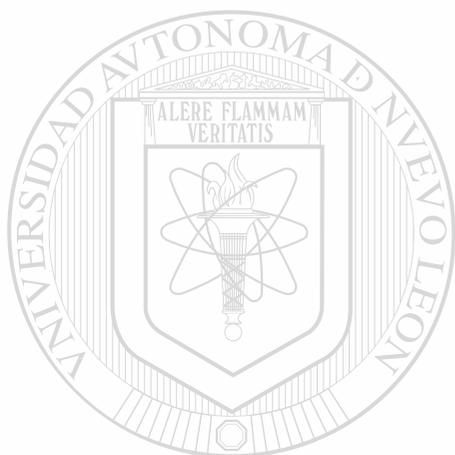
La Ingeniería de microondas marca sus inicios en la Segunda Guerra Mundial con el desarrollo del radar y, como sucedió en muchos avances científicos, la utilización de microondas como fuente calor se propicia de manera accidental [20]. En la actualidad se cuenta con avanzada tecnología de microondas para el procesamiento de materiales pero la mayoría a nivel laboratorio.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Uno de los dispositivos más populares para generar microondas a niveles de potencia y frecuencia requeridos es el magnetrón, cuyos principales componentes son: el ánodo, un cátodo emisor de electrones calentado por un filamento, magnetos permanentes o electromagnetos y cavidades resonantes.

El cátodo caliente emite electrones, los cuales son acelerados desde el cátodo al ánodo por medio de una diferencia de potencial aplicado. El campo magnético provoca que los electrones atraviesen una fase circular a través de las cavidades resonantes dentro del tubo. Las cavidades son de tal tamaño que

causan una densidad de nubes alternantes de electrones que dan vueltas a través del interior del tubo. El tubo está construido de tal forma que la frecuencia natural de esta nube alternante corresponde con la frecuencia de salida deseada. Las oscilaciones de las nubes alternantes causan una corriente generada en una punta inmersa en el tubo de microondas y extendiéndose hasta la guía de onda. Esta corriente genera entonces un campo electromagnético. El campo se propaga a través de la guía de onda a un aplicador donde es absorbida y reflejada por la carga.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

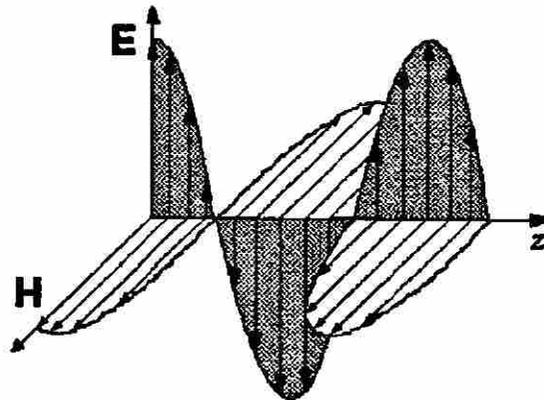


Fig. 3.1 Una onda plana en la que se muestran los vectores E y H, la onda se mueve en la dirección z [14].

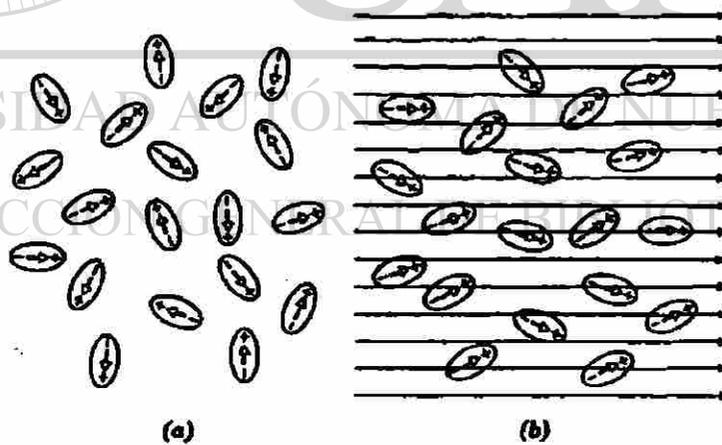


Fig. 3.2 (a) Moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes, orientados al azar en ausencia de un campo eléctrico externo. (b) Al aplicar un campo eléctrico se produce un alineamiento parcial de los dipolos [17].

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4.1 Introducción

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de los parámetros de cantidad de masa, grado de compactación y nivel de potencia involucrados en el procesamiento de dos materiales cerámicos (CaZrO_3 y MgAl_2O_4) bajo un campo de microondas en la frecuencia de 2.45 GHz y discutir las relaciones entre éstos parámetros y la rapidez de calentamiento en función del análisis en cambios de potencia y temperatura, además de comparar los resultados en función de la rapidez de calentamiento con otros dos materiales cerámicos de igual estructura cristalina el BaTiO_3 y ZnAl_2O_4 por lo que en el presente capítulo se expone el procedimiento experimental seguido.

4.2 Preparación de las Pruebas

La experiencia acumulada en trabajos anteriores [21,22,23] permite plantear el diseño de experimentos que aquí se emplea.

Para procesar el circonio y el óxido de calcio se planeó inicialmente un diseño de experimentos de diagnóstico del tipo 2^o cuyas variables a considerar se presentan en la Tabla 4.1 y de acuerdo a los resultados obtenidos (que serán analizados y discutidos en los siguientes capítulos), se decidió realizar una serie de pruebas para obtener circonato de calcio. Estas pruebas se llevaron a cabo con una potencia de 1500 W en masas de 8 gramos sin compactar. En la figura 4.1 se presenta una micrografía de una muestra de la mezcla antes de ser procesada.

Las proporciones de mezcla preparadas en todos los experimentos fue la estequiométrica 1:1 molar, con un lecho de carbón grafito de 0.5 g. debido a la necesidad de llevar a los reactivos a una temperatura a la cual cambien su comportamiento bajo el campo de microondas y mejoren sus características de absorción. Los materiales utilizados fueron de grado reactivo y sus características se presentan en la Tabla 4.2.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los materiales CaO y MgO se obtuvieron calcinando sus respectivos carbonatos en un horno de resistencia a una temperatura de 900°C por una hora, dejando carbonato residual en una razón de 10% en peso.

Para obtener el espinel alúmina - magnesio se realizaron pruebas de 7 y 14 g con dos niveles de potencia (1500 y 2000 W) aplicados a dos tipos de mezclas, una agregando 0.5 g. de óxido de calcio (CaO) como fundente y compactada a 1.5 ton/cm² y otra en donde no se le agregó CaO. En la figura

4.2 se presenta una micrografía en S.E.M. de una muestra de la mezcla antes de ser procesada.

Para el proceso de compactación se utilizó una prensa hidráulica donde la aplicación de carga fue uniaxial, dándose un tiempo de 10 minutos de aplicación de la fuerza en las muestras de $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$. En las muestras de $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ el retiro de la fuerza fue inmediato, ya que el tamaño de partícula del MgO es relativamente más pequeño por lo que se obtiene un rápido acomodamiento de partículas, las muestras compactadas tenían forma de disco cuyas dimensiones se presentan en la Tabla 4.3. El diámetro en las muestras sin compactar correspondió a la dimensión interior del crisol. En las mezclas compactadas en verde se logró la densidad aparente que se muestra en la Tabla 4.4.

Para obtener la perovskita BaTiO_3 y el espinel ZnAl_2O_4 se realizaron pruebas sin compactar de 9 y 14 g respectivamente, con una potencia aplicada de 1500 W. En las figuras 4.3 y 4.4 se presentan dos micrografías en S.E.M. de dos muestras antes de ser procesadas.

Después de un análisis detallado del tipo de fases provocadas en los crisoles que contenían los reactivos [24], así como por estudios previos [21], se determinó que el tipo de crisol a ser utilizado fuera de alta alúmina con un diámetro interno de 3.5, diámetro externo de 5.1, altura de 3.56 cm y peso de 120.3 ± 3.33 g. Los crisoles fueron aislados con fibra cerámica para disminuir las pérdidas de calor. Se monitoreó la temperatura seguida en cada prueba mediante pirometría óptica.

En la figura 4.5 se presenta el arreglo experimental del equipo utilizado para llevar a cabo las pruebas, para lo cual se utilizó una fuente de microondas de 2.45 GHz con regulador de potencia hasta de 3000 W marca Gerling

modelo GL119, una guía de onda tipo WR284 (designación E.U.A.) con una cavidad resonante de: 25.4 cm de largo, 25.4 cm de ancho y 25.4 cm de alto, así como una serie de dispositivos periféricos para monitorear la energía de microondas hacia la muestra, además de un equipo computacional para la captura de datos.

La medición de temperatura dentro de un campo electromagnético es una práctica sumamente compleja, pues el uso de termopares provoca distorsión del campo, además de que las temperaturas de fusión de los cerámicos es bastante alta ($\approx 2000^{\circ}\text{C}$), por lo que la pirometría óptica resulta ser la opción más viable en estos casos. Es necesario mencionar el error que por sí mismo implica la utilización de esta técnica, la cuál se basa en el principio de que todos los objetos a temperaturas mayores del cero absoluto emiten radiación electromagnética como una función de la temperatura, de acuerdo a la ecuación (3) de Planck. Basados en esta relación, la temperatura de un objeto se puede determinar desde alguna distancia midiendo la radiación emitida. Sin embargo, la emisividad, uno de los parámetros de la ecuación de Planck, debe ser conocida, o puede suponerse un valor, antes de que la temperatura se determine. En el caso presente se monitorearon también los cambios de emisividad y se encontró que los cambios de temperatura no eran resultado directo del cambio en la emisividad. Aunque cabe mencionar que entre el pirómetro y la muestra existía una malla de acero ya que la cavidad era cubierta con ésta para evitar fugas de radiación. Todo esto da como resultado que la temperatura observada sea de alrededor de 200°C menor que la real.

De acuerdo al análisis físico de las ecuaciones de onda dentro de la cavidad (Apéndice A), se pueden monitorear los máximos y mínimos en el campo eléctrico y colocar las muestras donde se obtendría un máximo en campo eléctrico.

La estimación de impedancias del sistema carga-fuente se determinó mediante pruebas iniciales de monitoreo de potencia reflejada y transmitida, dejando la sintonización en un mínimo de potencia reflejada y un máximo de absorción en cada prueba.

Posteriormente se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X para la determinación de fases presentes, tamaño (de acuerdo a la norma ASTM E112) y morfología de grano en cada uno de los experimentos y se determinaron las densidades aparentes de los materiales obtenidos de acuerdo a la norma ASTM 385.

El análisis por difracción de rayos x de las muestras se llevó a cabo en un Difractómetro marca Siemens modelo D5000 con radiación de cobre y longitud de onda de 1.5418 \AA .

El análisis por microscopía electrónica de barrido de las muestras se llevó a cabo después de ser recubiertas con una capa de oro en una cámara de vacío. Las muestras de referencia (procesadas convencionalmente) se observaron en un M.E.B. marca Jeol modelo 5200 y un M.E.B. marca Zeiss modelo DMS 940 A, operando ambos a 15 kV en el modo de electrones secundarios. El análisis de las muestras procesadas con microondas se realizó en un M.E.B. marca LEICA modelo S440 operando a 20kV en el modo de electrones secundarios.

Con los gráficos de datos de potencia reflejada y los fenómenos de absorción se determinó la cantidad de energía absorbida por las muestras y se compararon con los datos térmicos obtenidos.

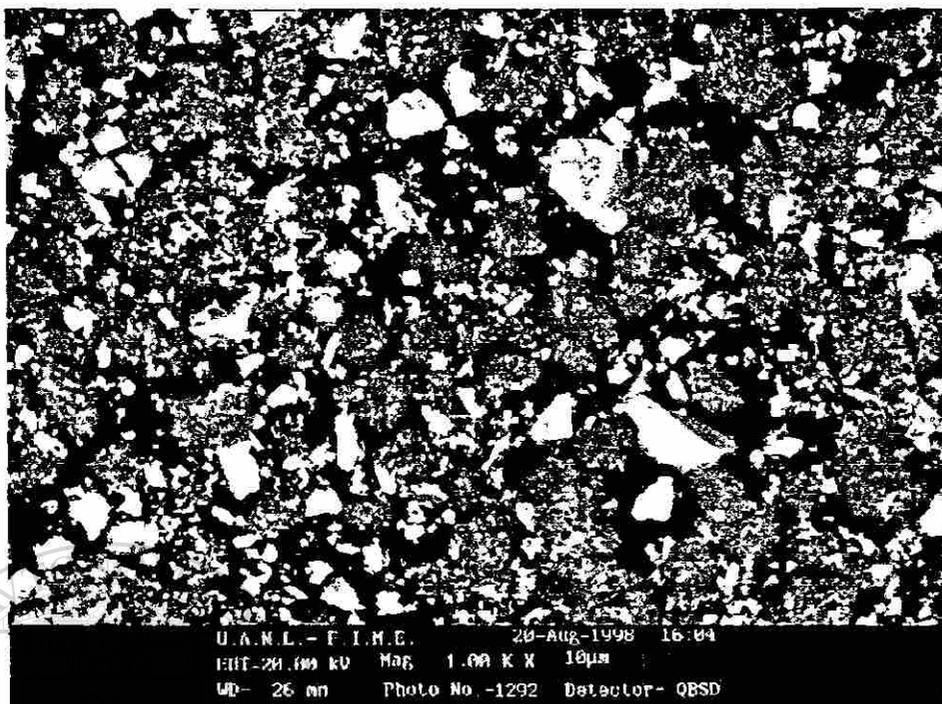


Fig. 4.1 Micrografía de una sección de una muestra de CaO y ZrO_2 en S.E.M. antes de ser procesada, las partículas mas oscuras son de óxido de calcio y las mas brillantes son de óxido de circonio.

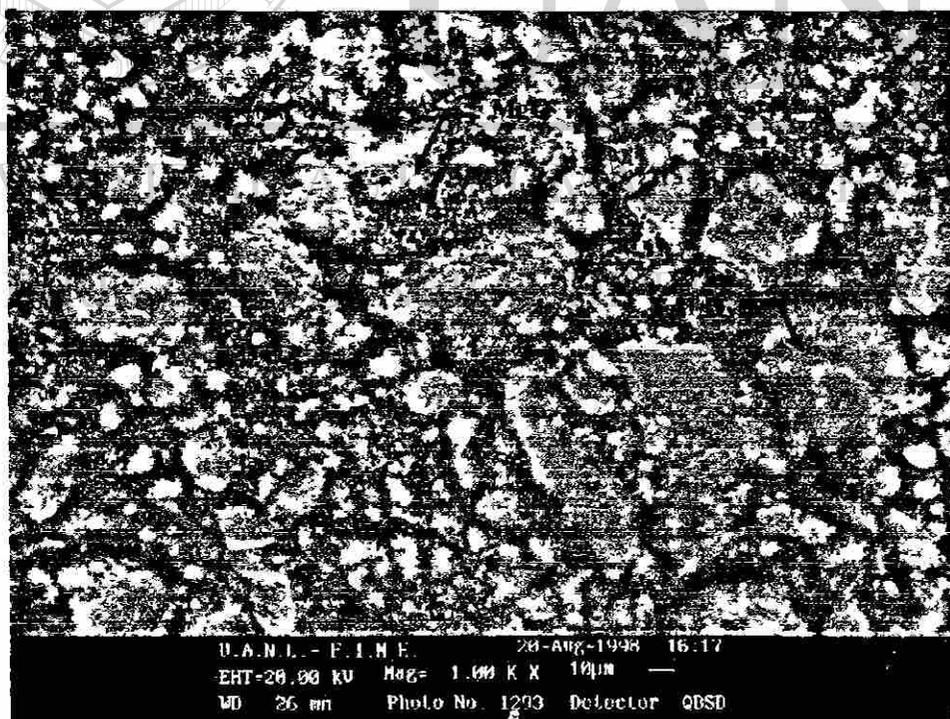


Fig. 4.2 Micrografía de una sección de una muestra de MgO y Al_2O_3 en S.E.M. antes de ser procesada.

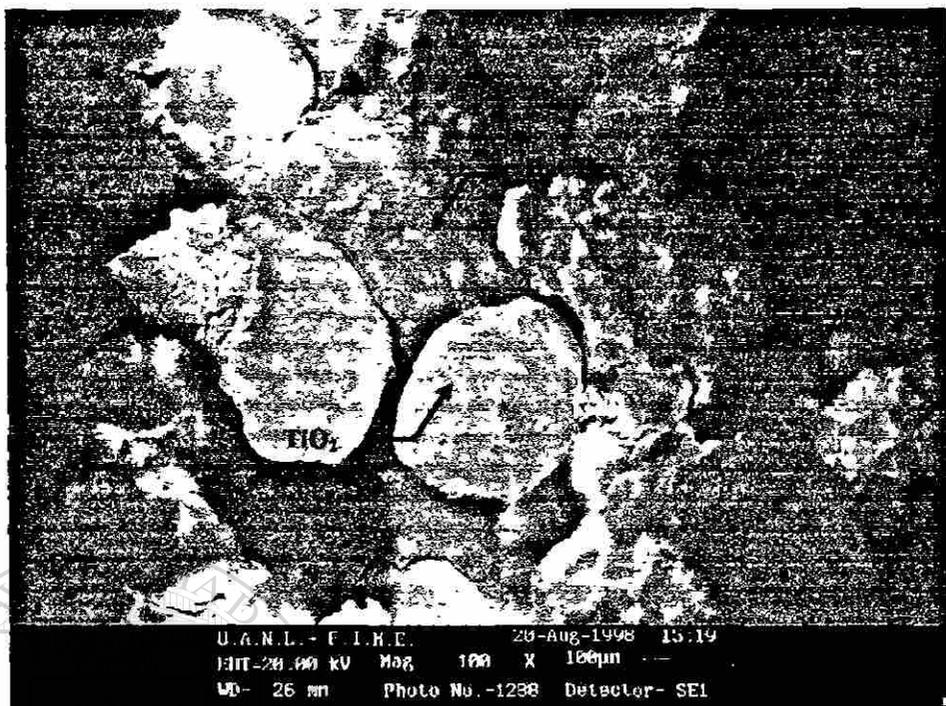


Fig. 4.3 Micrografía de una sección de una muestra de TiO₂ y BaCO₃ en S.E.M. antes de ser procesada.

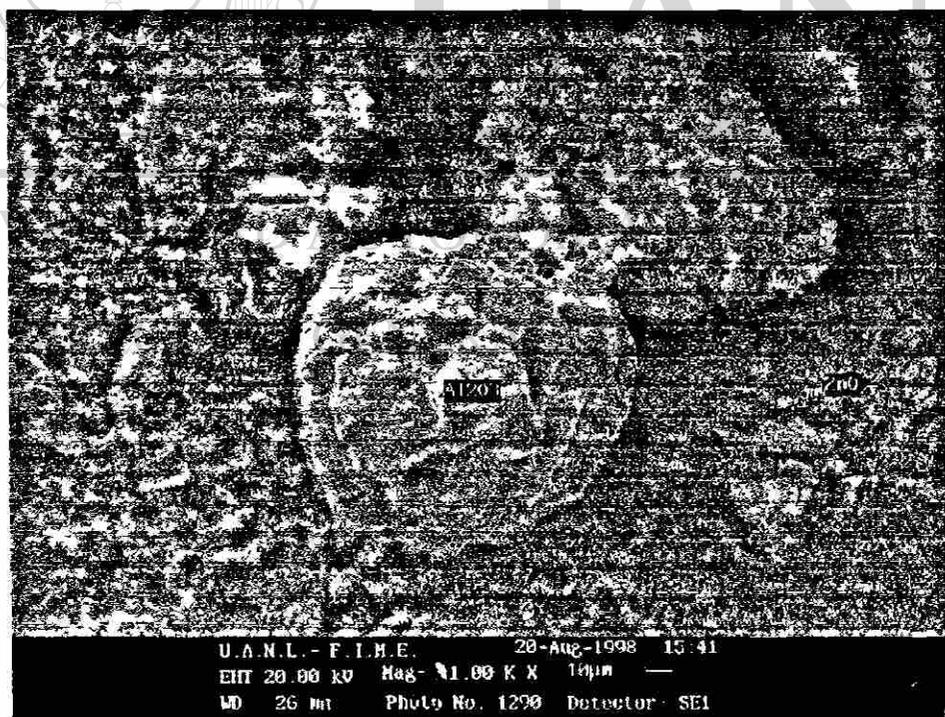


Fig. 4.4 Micrografía de una sección de una muestra de ZnO y Al₂O₃ en S.E.M. antes de ser procesada.

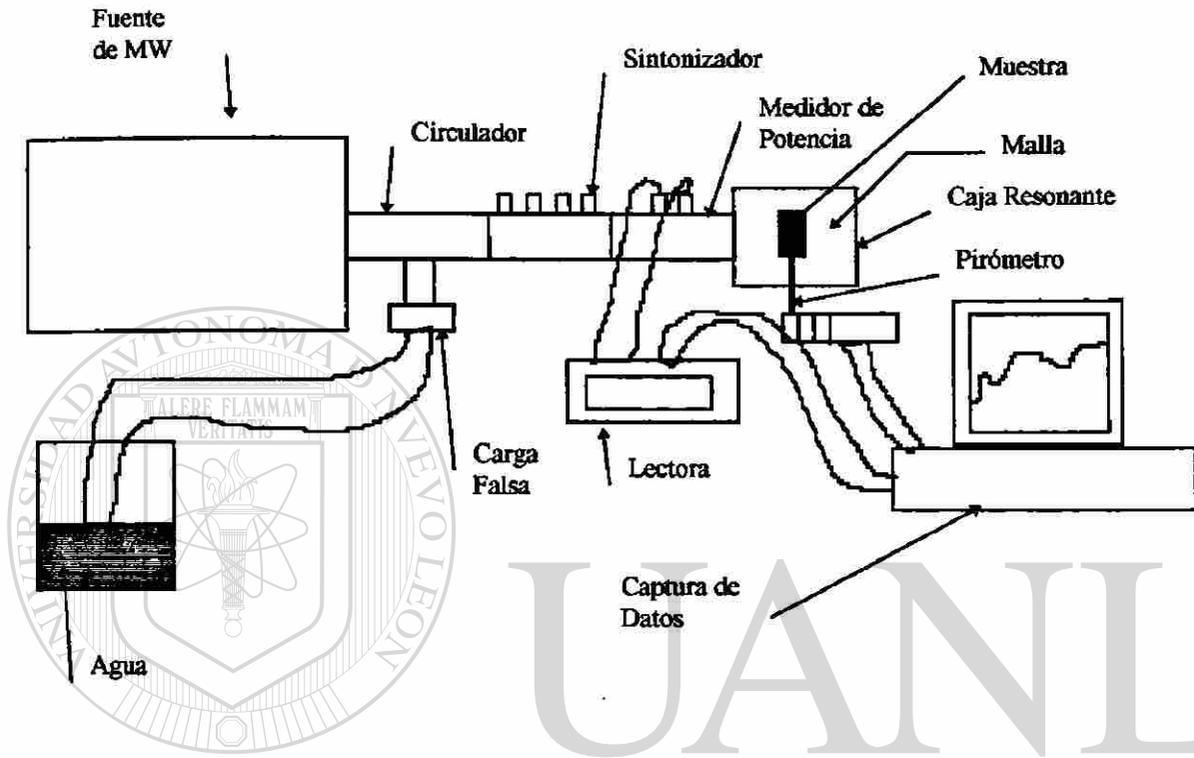


Fig.4.5 Representación esquemática del arreglo experimental utilizado.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 4.1

Tabla de variables para obtener la perovskita CaO-ZrO_2

	Nivel Bajo (-)	Nivel Alto (+)
Grado de compactación (ton/cm ²)	0	1.5
Potencia (W)	1000	2000
Masa (g.)	8	16

Tabla 4.2

Tamaño de partícula de los materiales utilizados.

Material	Tamaño de partícula (μm)
ZnO	$\cong 1$
BaCO ₃	$\cong 20$
TiO ₂	$\cong 100$
ZrO ₂	$\cong 30$
CaO	$\cong 20$
MgO	$\cong 1$
Al ₂ O ₃	$\cong 50$

Tabla 4.3

Dimensiones de las muestras a procesar

Prueba	diámetro(cm.)	altura(cm.)
CaZrO ₃ : 8 gr.	2.9	0.45
CaZrO ₃ : 16 gr.	2.9	0.89
MgAl ₂ O ₄ : 7 gr.	2.9	0.63

Tabla 4.4

Densidades aparentes de las muestras compactadas

masa(g)	CaO+ZrO ₂		MgO+Al ₂ O ₃	
	8	16	7	14
densidad aparente (g/cm ³)	2.56	2.65	1.68	1.6

Capítulo 5

Resultados

5.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de los análisis del diseño de experimentos de diagnóstico, microscopía óptica y electrónica, difracción de R-X, cálculos de energía y determinación de densidades aparentes practicados sobre las muestras procesadas de acuerdo al procedimiento experimental planteado anteriormente, así como un análisis óptico comparativo sobre muestras obtenidas por electrofusión.

5.2 Circonato de Calcio (CaZrO_3)

Análisis de Diseño

Aunque uno de los resultados más importantes al procesar materiales es el grado de reacción, en el presente estudio se demostró, como se verá

posteriormente (sección 6.2), que prácticamente se lograba el 100% de reacción en todas las muestras, excepto aquellas en las cuales el proceso tuvo que detenerse debido a formación de puntos calientes en la cavidad; es por ello que se determinó realizar un análisis relacionado con las temperaturas máximas alcanzadas y posteriormente analizar la densidad aparente de las muestras en función de la temperatura máxima lograda.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de temperatura máxima (T_{\max}) alcanzada en los experimentos de la tabla de diseño planteada en el capítulo anterior.

Para determinar la variable que tuvo mayor peso de acuerdo al diseño de experimentos de diagnóstico planteado en el capítulo anterior, se realizó un análisis de probabilidad normal. En la figura 5.1 se presenta el gráfico de probabilidad normal construido con los resultados (Tabla 5.1). Aunque en la figura 5.1 se denota claramente que la variable de mayor peso fue el nivel de potencia, hecho bastante obvio desde el punto de vista energético, es conveniente analizar el comportamiento individual de cada variable (fig. 5.2) así como las interacciones entre cada una de ellas (fig. 5.3) para denotar si el efecto de un factor depende del comportamiento de alguno de los otros factores.

En la figura 5.2 se observa que el factor de compactación no tiene un efecto significativo en la temperatura máxima alcanzada ya que la pendiente es casi cero, contrario al factor de potencia donde se observa una marcada pendiente positiva conforme se aumenta el nivel de potencia, en tanto que con respecto al factor de masa, éste observa una pendiente negativa conforme al aumento de nivel lo cual es explicable, pues la misma cantidad energética es aplicada a una masa mayor. En la figura 5.3 donde se presentan los gráficos de interacción entre las variables: A (compactación), B (potencia) y C (masa), se denota la no interacción entre ellas, implicando que la muestra puede o no ser compactada, el efecto de la potencia es

el mismo, así como el efecto en cantidad de masa cuya respuesta de calentamiento está en función directa con la potencia aplicada. Esto se discutirá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

De acuerdo al análisis anterior se denota la clara dependencia de la temperatura máxima en función del nivel de potencia por lo que se procedió a la realización de experimentos en el nivel intermedio de 1500 W de potencia para analizar su efecto encontrándose que la temperatura máxima alcanzada fue de alrededor de 2000°C, lo cual se discutirá en el siguiente capítulo.

Análisis por Microscopía óptica y electrónica

En la figura 5.4 se presenta una fotografía tomada por microscopía óptica en una muestra de circonato de calcio obtenida por electrofusión en un horno de arco eléctrico partiendo de Badeleyita y Carbonato de Calcio, esta muestra fue preparada para practicarle una petrografía y se determinó un tamaño de grano 2 ($\cong 0.18\text{mm.}$).

Al analizar la tabla 5.1 se encuentra que las temperaturas máximas alcanzadas en las muestras procesadas a 1000 W no es suficiente como para lograr un sinterizado en este material, se requieren aproximadamente 2000°C [7], es por ello que el análisis del grado de sinterización mediante microscopía fue sobre muestras procesadas con una potencia de 1500 W y 2000 W. En la figura 5.5 se presenta una fotografía tomada en microscopio óptico sobre una muestra de circonato de calcio procesado por microondas a 1500 W durante 5 minutos, la cual fue preparada para practicarle una petrografía y el tamaño de grano en este caso es 9 ($\cong 16\mu\text{m}$), y se puede observar amplias porosidades redondas las cuales son características de escape de gases [11].

En la figura 5.6 se presentan dos micrografías tomadas en M.E.B. sobre una muestra fracturada de circonato de calcio procesado convencionalmente por electrofusión en horno de arco eléctrico. En la figura 5.7 se presenta una micrografía en M.E.B. de una muestra procesada sin compactar a 1500 W y un tiempo de prueba de cinco minutos la cual fue pulida y recubierta con oro para su observación donde se denota en relación a la razón del radio de la esfera circunscrita con la curvatura del poro con respecto al ángulo dihedral y al tamaño de grano, que las expectativas en cuanto a la microestructura de sinterización [11] será en la dirección del crecimiento del poro y no en la de crecimiento del grano.

En la figura 5.8 se presenta una micrografía obtenida de una muestra de circonato de calcio procesada en microondas con potencia inicial de 1500 W y un tiempo de prueba de cinco minutos, donde se denota una amplia porosidad, así como zonas de microestructura dendrítica.

Análisis por Difracción de R-X

En las figuras 5.9 se presentan los espectros de difracción presentados por muestras de circonato de calcio procesadas mediante (5.9-a) microondas tipo casero [23] y (5.9-b) microondas a 1500 W durante 14 minutos de prueba (denotada como Z7 en el apéndice B) en donde se observa la completa transformación en CaZrO_3 , ya que en el análisis no se identificaron fases de ZrO_2 ni de CaO .

Cálculos de energía

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de cálculos de energía absorbidos por el sistema según las potencias monitoreadas en cada prueba (Apéndice B) de acuerdo a la formulación planteada en el Apéndice E.

Determinación de densidades aparentes

En las muestras que denotaron fusión, así como a las muestras electrofundidas, se determinaron las densidades aparentes, cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.3.

5.3 Espinel Alúmina-Magnesio ($MgAl_2O_4$)

Análisis de diseño

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de temperatura máxima (T_{max}) obtenida así como los tiempos en alcanzarlas.

Como el tamaño de partícula utilizado en las muestras de espinel alúmina-magnesio es mucho más pequeño que los utilizados en las muestras para obtener circonato de calcio, es interesante notar el efecto en compactación que se obtuvo en las muestras procesadas a 2000 W sin CaO en la temperatura máxima alcanzada, teniendo una diferencia de aproximadamente $1000^{\circ}C$ la muestra no compactada. Ahora bien, otro efecto interesante es el del contenido de CaO (0.5 g) con respecto a la temperatura máxima alcanzada en muestras de 7 g de mezcla compactadas y procesadas a 2000 W de potencia, obteniéndose temperaturas tan altas como las observadas en las muestras sin CaO procesadas a 2000W y sin compactar.

Análisis por microscopía óptica y electrónica

En la figura 5.10 se presenta una micrografía tomada en M.E.B. a 2000 X de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ obtenida de manera convencional en un horno de arco eléctrico donde se puede observar la morfología típica de los granos de espinel [7], el tamaño de grano estimado fue de $15 \mu m$. En la figura 5.11 se

presentan dos micrografías tomadas en M.E.B. sobre dos muestras de espinel $MgAl_2O_4$ obtenidos con un microondas tipo casero [22] y de una muestra del experimento B3, donde se observa la microestructura típica de un espinel, encontrándose básicamente una gran diferencia en tamaño de grano obtenido, siendo menor el de procesamiento convencional.

Análisis por difracción de R-X

En la figura 5.12 se presentan los difractogramas practicados sobre muestras de espinel alúmina-magnesio procesados con microondas (a) tipo casero [22] y a una muestra del experimento B3 (b) en donde se denota la obtención de una reacción completa, ya que no se detectó la presencia de los reactivos de inicio.

Cálculos de Energía

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de los cálculos de energía determinados a partir de las potencias monitoreadas en cada prueba de acuerdo a la formulación planteada en el Apéndice B.

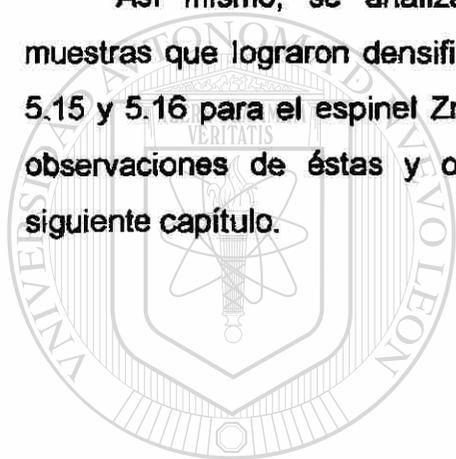
Determinación de densidades aparentes

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados de la práctica de determinación de densidades en las muestras de espinel, en donde se puede observar el nulo efecto del grado de compactación y contenido de CaO sobre la densidad obtenida en las muestras B2 (sin CaO y compactada) y BC2 (con CaO y compactada).

5.4 Resultados de los experimentos de espinel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ y perovskita BaO-TiO_2

Como se mencionó en el capítulo anterior, también se procesaron muestras para obtener el espinel alúmina-cinc (ZnAl_2O_4) y la perovskita de titanato de bario (BaTiO_3) alcanzando una temperatura máxima de 1800°C en las pruebas de obtención de ZnAl_2O_4 y de 2016°C en las pruebas de obtención de BaTiO_3 . Las muestras fueron analizadas por difracción de R-X, figuras 5.13 y 5.14.

Así mismo, se analizaron por microscopía electrónica de barrido las muestras que lograron densificarse, las micrografías se presentan en las figuras 5.15 y 5.16 para el espinel ZnAl_2O_4 y la perovskita BaTiO_3 respectivamente. Las observaciones de éstas y otras micrografías se presentan en detalle en el siguiente capítulo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



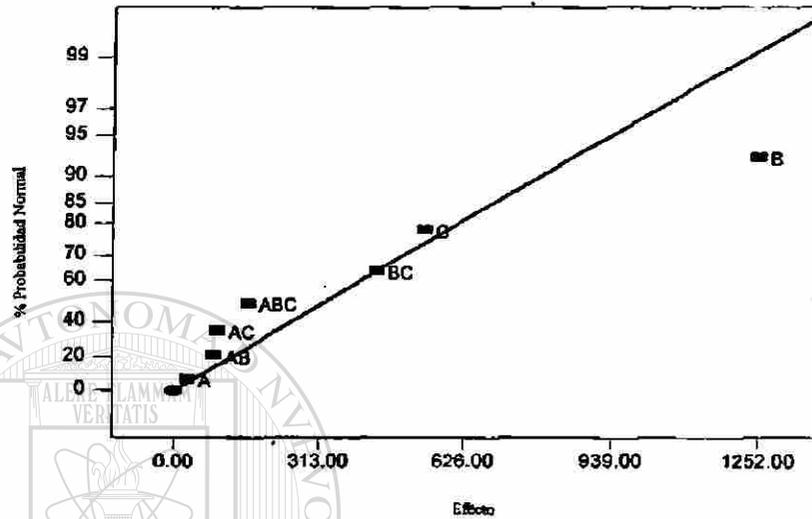


Fig. 5.1 Gráfico de probabilidad normal de acuerdo a los efectos de las variables e interacciones para las pruebas de CaZrO_3 Siendo las variables de compactación, potencia y masa representadas por A, B y C respectivamente.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

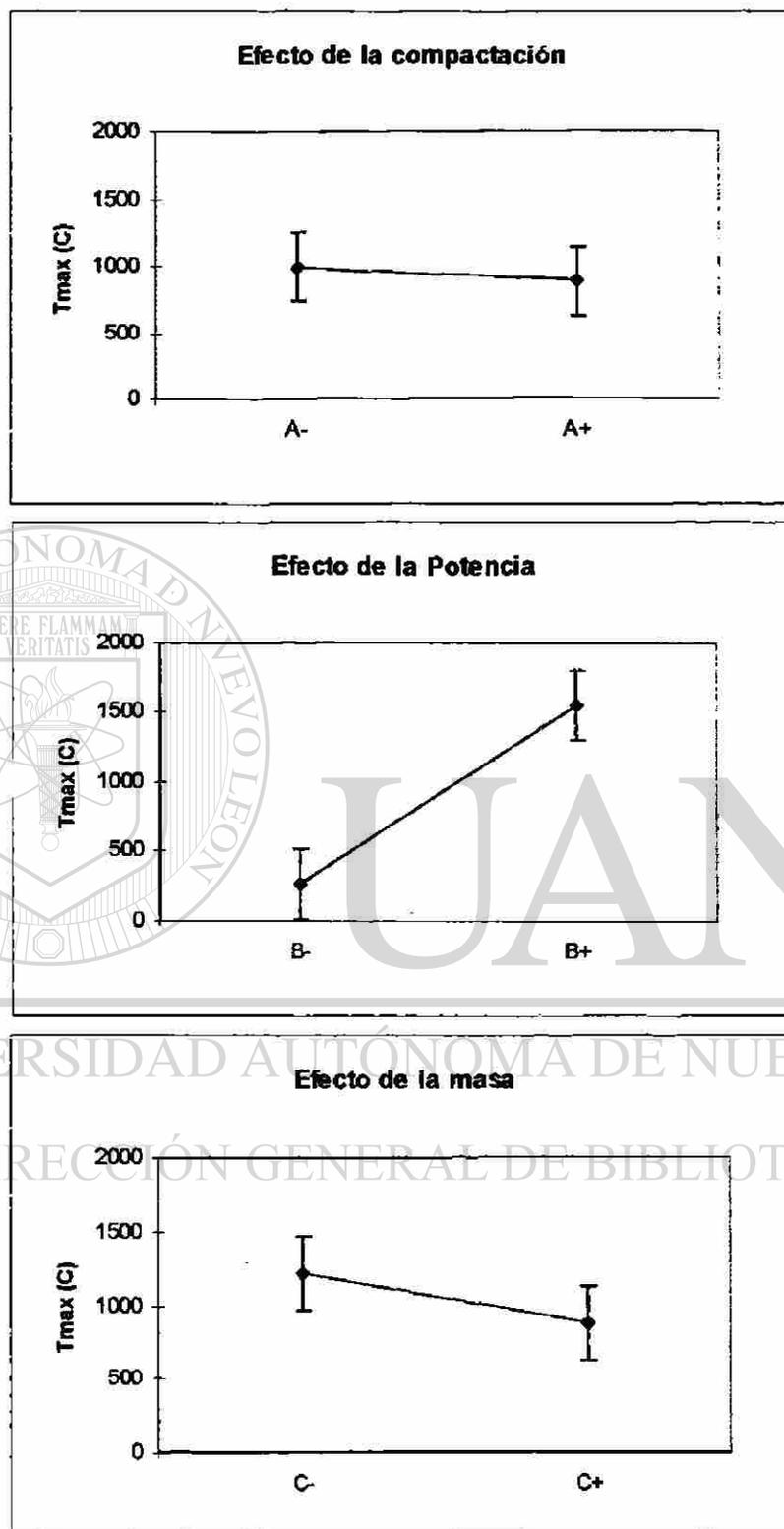


Fig. 5.2 Gráficos de comportamiento individual de las variables A, B y C para las pruebas de CaZrO_3 .

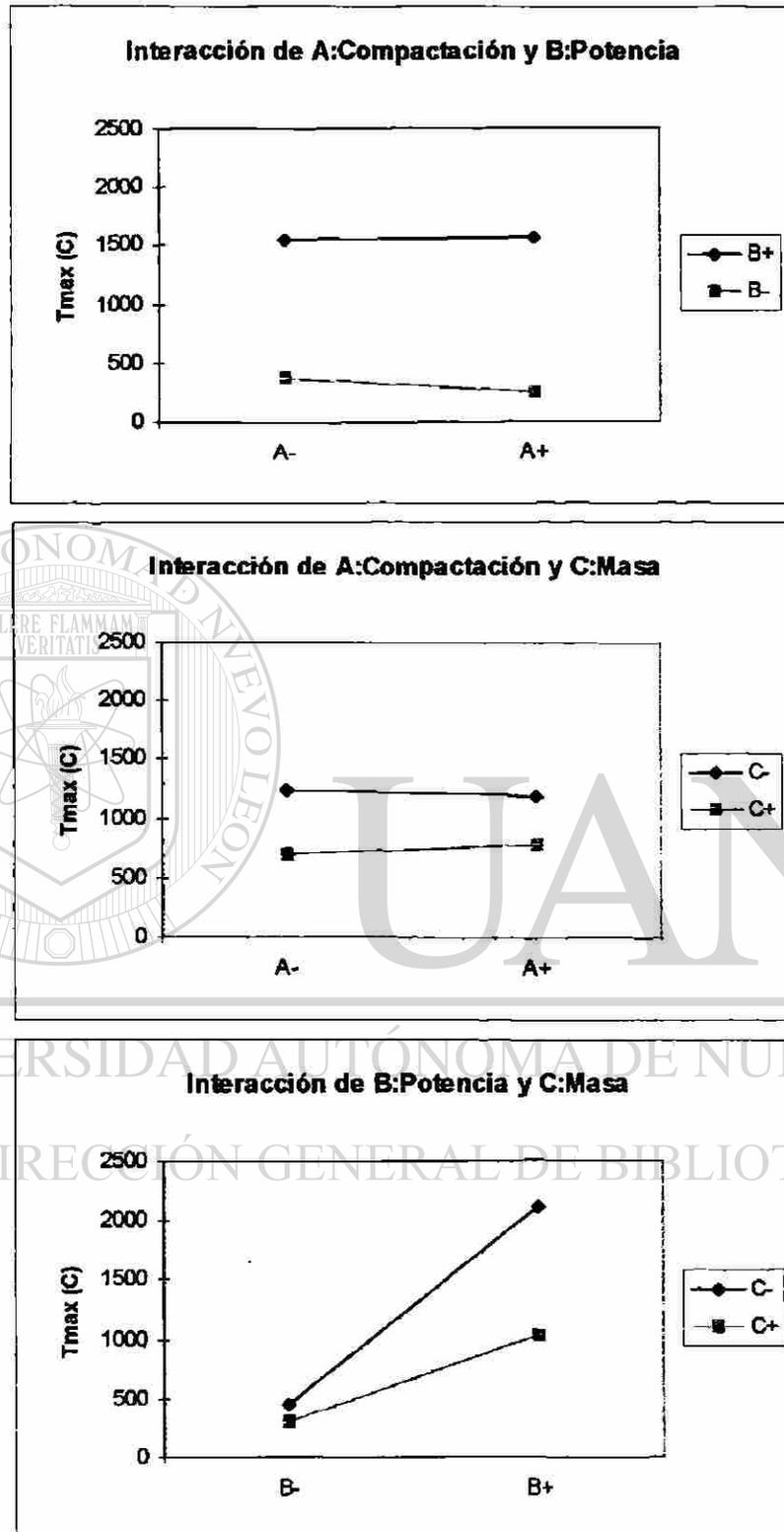


Fig. 5.3 Gráficos de interacción entre las variables A, B y C para las pruebas de CaZrO_3 .



Fig. 5.4 Fotografía de microscopía óptica de CaZrO_3 procesado por electrofusión.

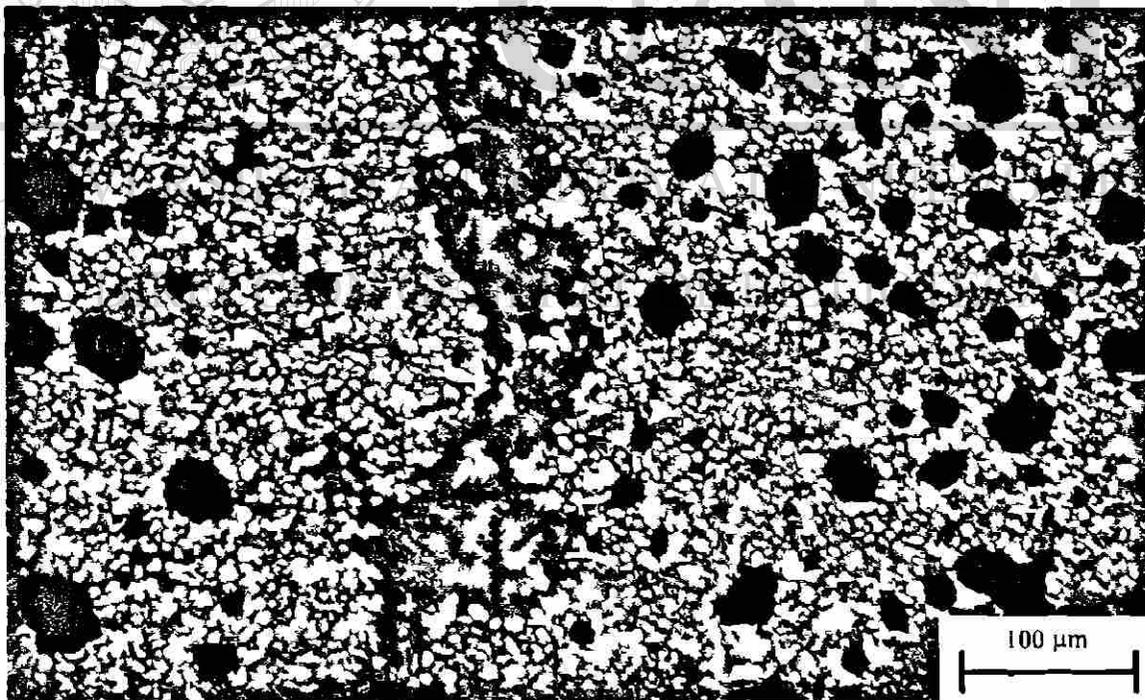


Fig. 5.5 Fotografía de microscopía óptica de CaZrO_3 procesado por microondas a 1500 W.

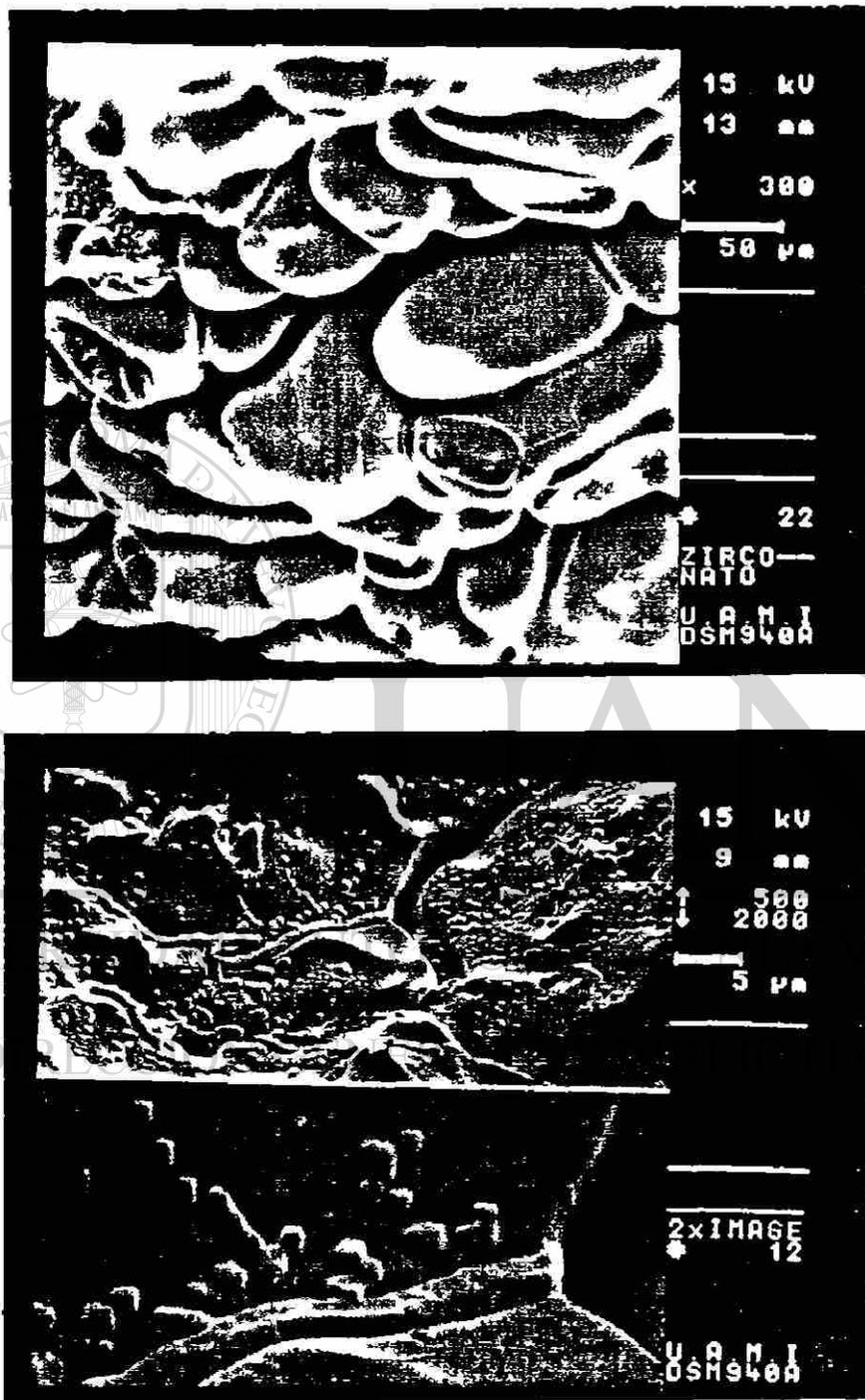


Fig. 5.6 Micrografías en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido convencionalmente.

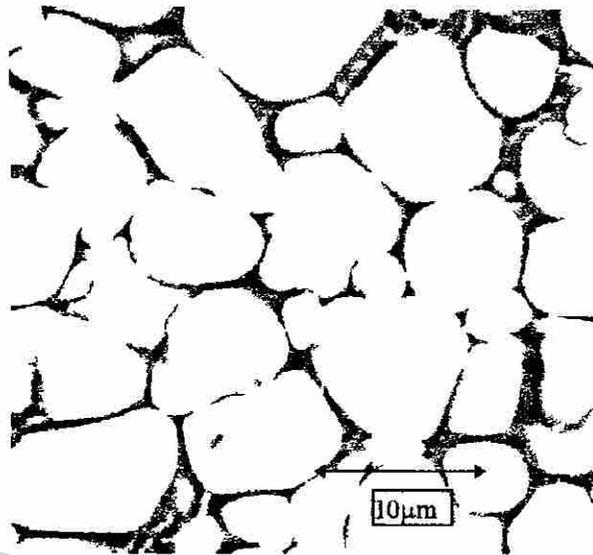


Fig. 5.7 Micrografía en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido con microondas a 1500 W.

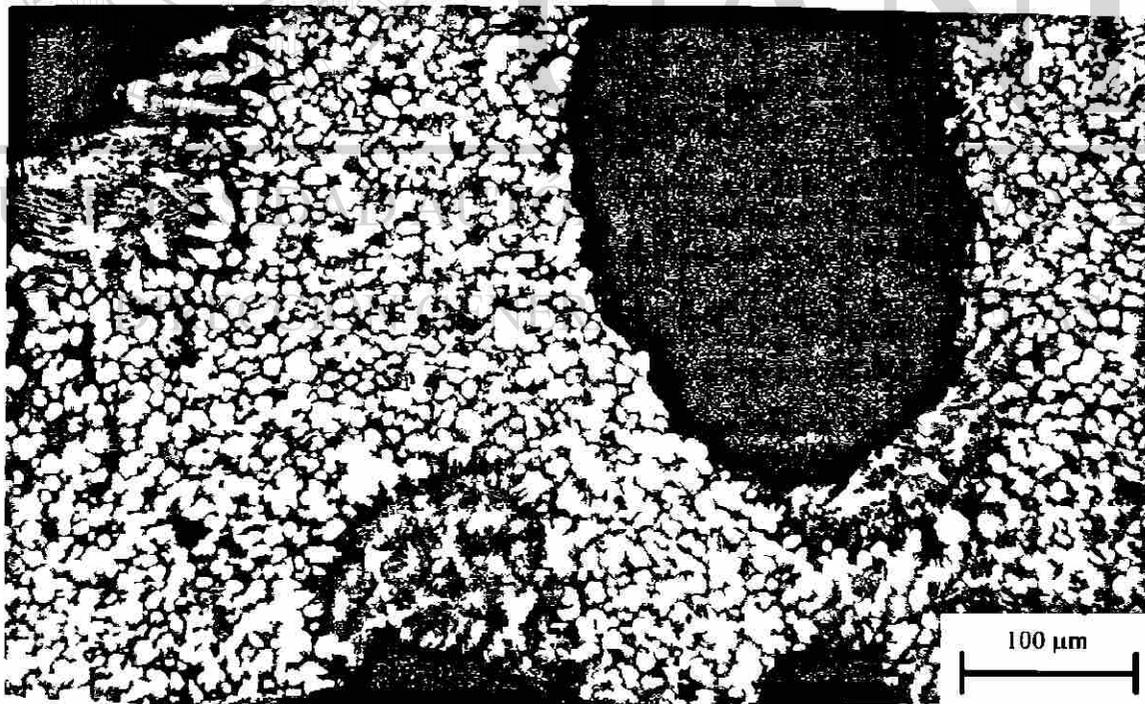


Fig. 5.8 Fotografía por microscopía óptica de una muestra de CaZrO_3 procesado a 1500 W.

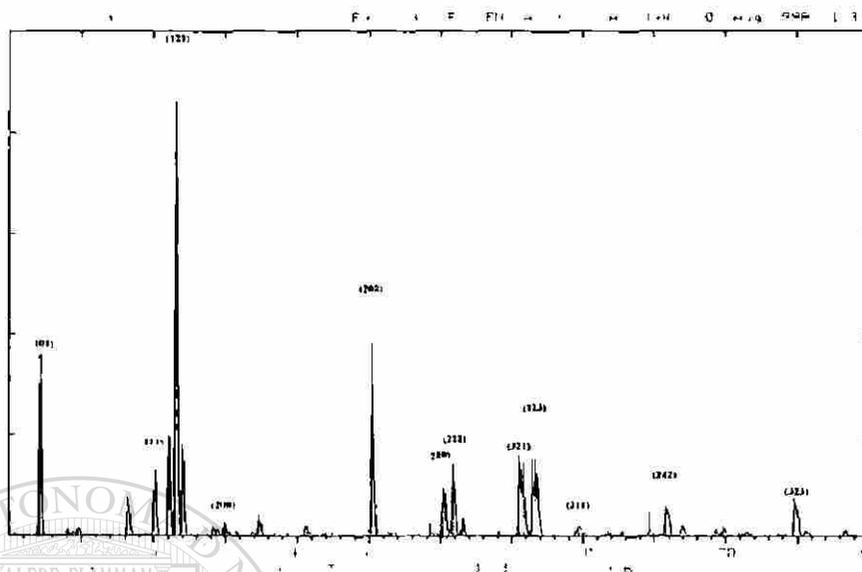


Fig. 5.9-a Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por microondas tipo casero.

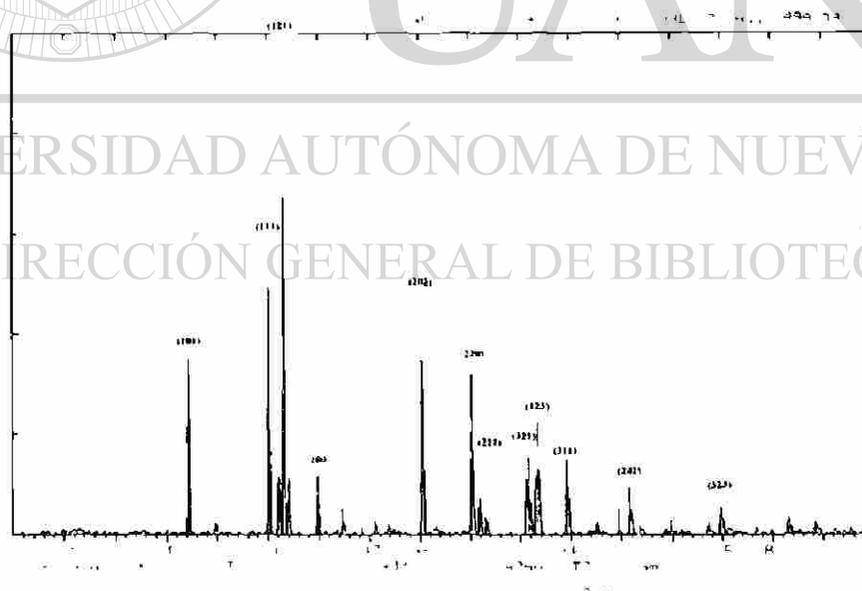


Fig. 5.9-b Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por microondas a 1500W.



Fig. 5.10 Micrografía en M.E.B. de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ procesado convencionalmente.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



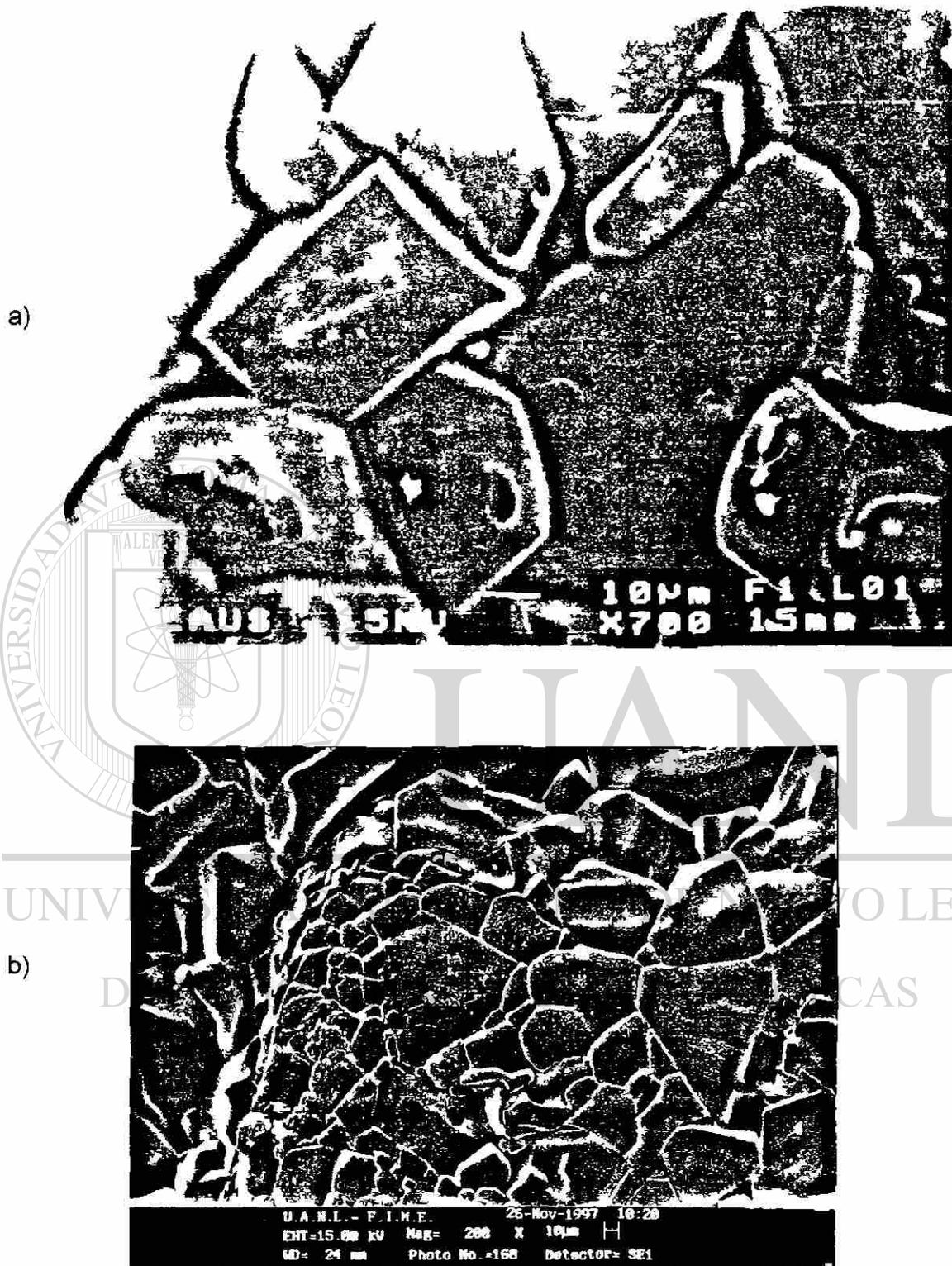


Fig. 5.11 Micrografías en M.E.B. de muestras de espinel $MgAl_2O_4$ procesados con microondas tipo casero (a) y de B3 (b).

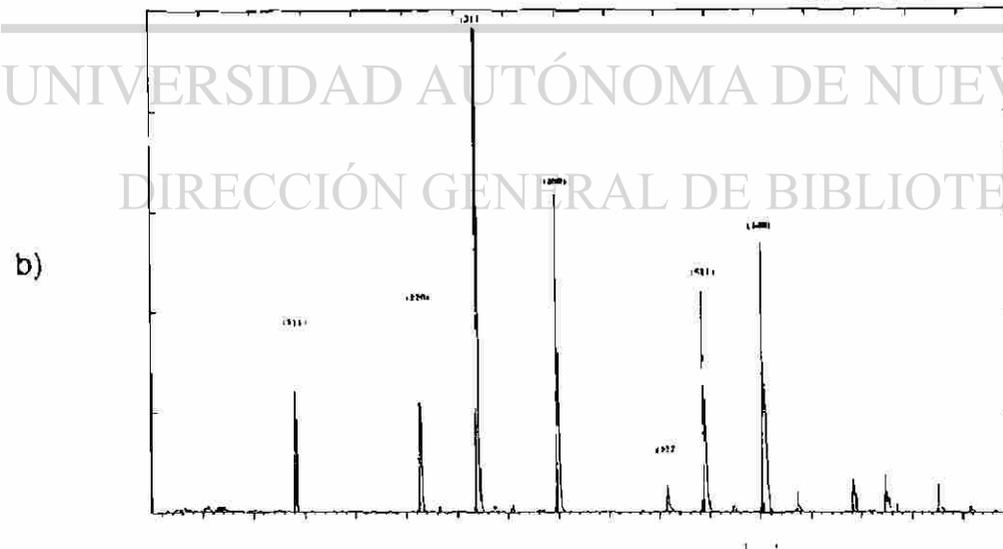
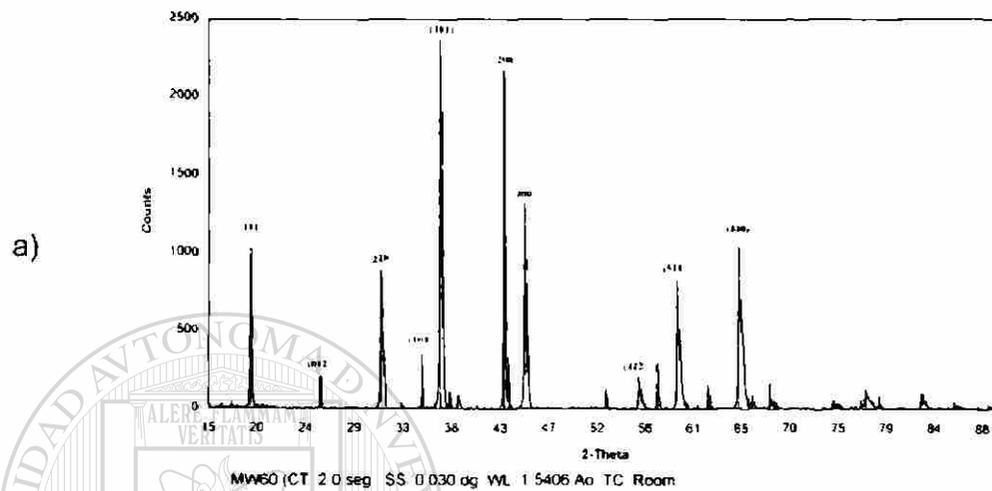


Fig. 5.12 Difractogramas de R-X de muestras de $MgAl_2O_4$, a) microondas tipo casero y b) B3.

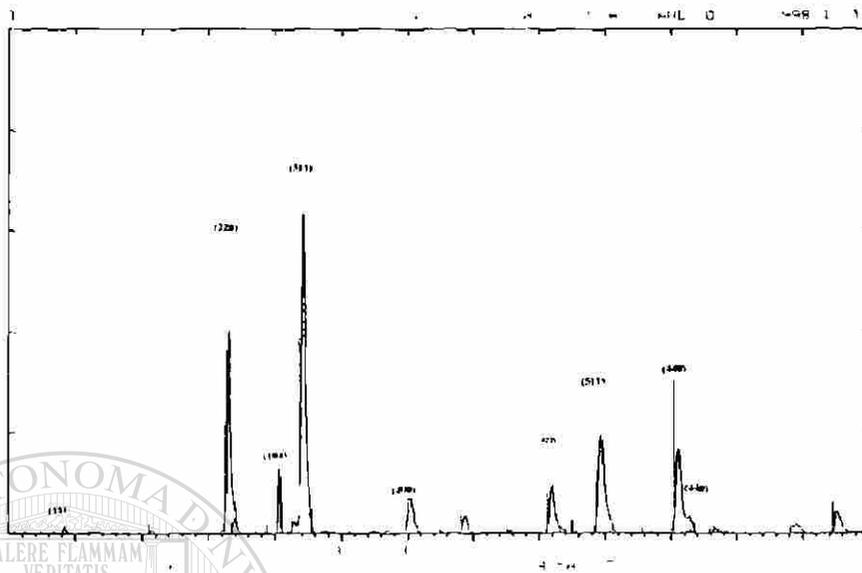


Fig. 5.13 Difractograma de R-X de una muestra de ZnAl₂O₄



Fig. 5.14 Difractograma de R-X de una muestra de BaTiO₃.

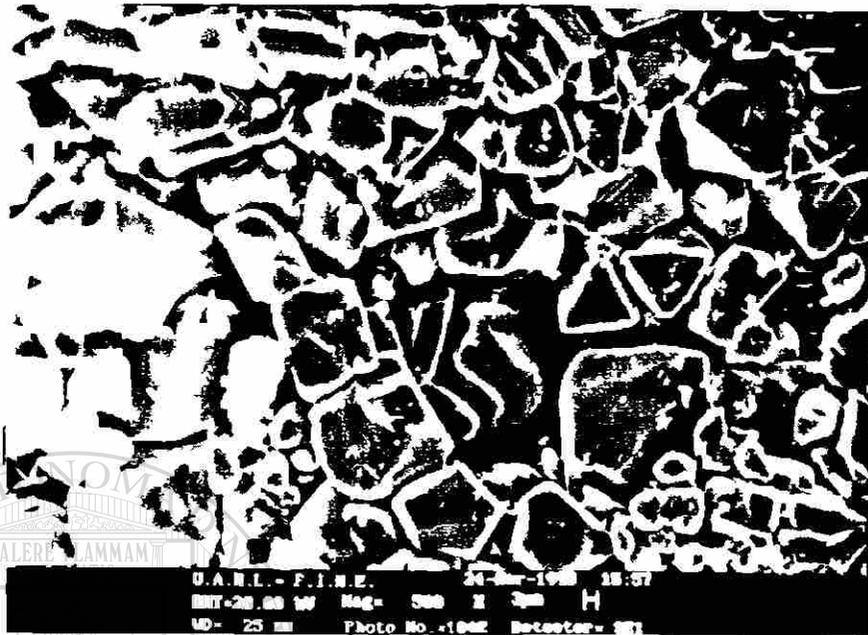


Fig. 5.15 Micrografía en M.E.B. de ZnAl₂O₄ procesado en microondas.

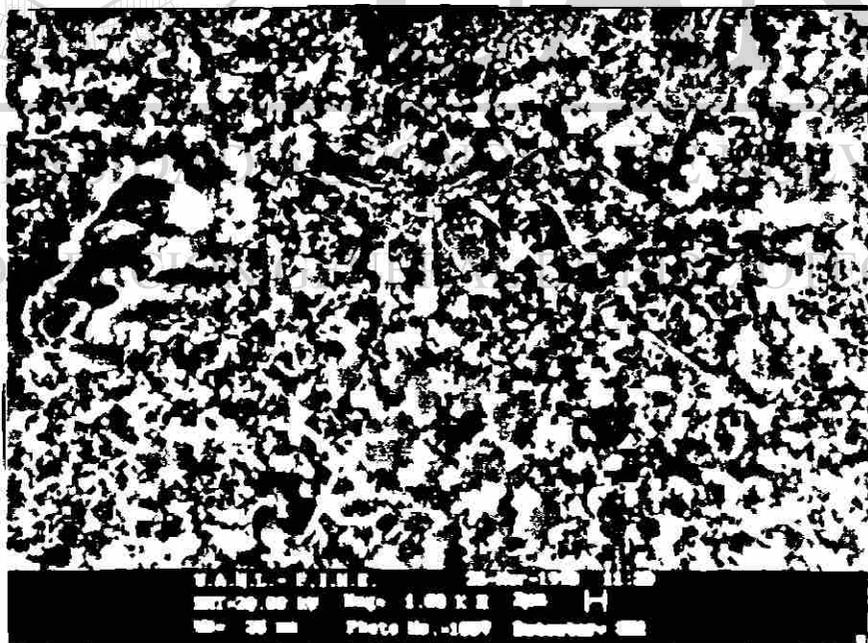


Fig. 5.16 Micrografía en M.E.B. de BaTiO₃ procesado en microondas.

Tabla 5.1

Tabla de análisis de diseño en las pruebas de obtención de CaZrO_3 .

Experimento	A	B	C	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)	tiempo en alcanzar la T_{\max} (min.)
A1	-	-	-	440	10	10
A2	+	-	-	390	10	10
A3	-	+	-	2200	10	4:30
A4	+	+	-	2010	10	4:30
A5	-	-	+	400	10	9
A6	+	-	+	220	10	9
A7	-	+	+	970	5	4:20
A8	+	+	+	1280	8	6:40

donde:

Variable/Nivel	Bajo(-)	Alto(+)
A: Compactación (Ton/cm^2)	0	1.5
B: Potencia (KW)	1	2
C: Masa (gr.)	8	16

Tabla 5.2.

Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento obtención de CaZrO_3 .

Experimento	Energía Electromagnética (kJ)
A1	197
A2	167
A3	890
A4	834
A5	246
A6	389
A7	245
A8	444
Z7	789

Tabla 5.3

Densidades Aparentes de muestras de CaZrO_3

Muestra	Densidad (g/cm^3)
z7	3.48
A4	3.56

Tabla 5.4

Tabla de Temperatura máxima alcanzada en las pruebas de obtención MgAl_2O_4

Exp.	Potencia (W)	masa(gr.)	comp.	tiempo(min.)	Tmax(C)	tiempo en alcanzar la T_{max} (min.)
B1	2000	6	no	8	2120	3:00
B2	2000	6.8	si	2:55	1200	2:30
B3	1500	13.7	no	14	2130	5:00
BC2	2000	7	si	5:30	2140	4:40
BC3	2000	7.4	si	8	1930	7:00

Tabla 5.5

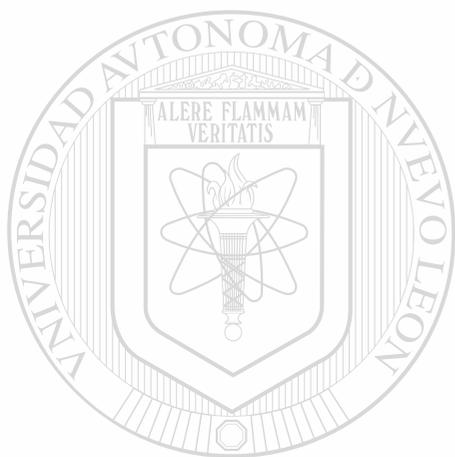
Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento de obtención de MgAl_2O_4 .

Experimento	Energía Eléctromagnética (kJ)
BC1	477
BC2	388
BC3	698
B1	427
B2	11
B3	592
B4	1241

Tabla 5.6

Tabla de densidades de las muestras de espinel alúmina-magnesio.

Experimento	Densidad Aparente (g/cm ³)
BC1	2.96
BC2	2.76
BC3	2.96
B2	2.82
B4	3.23



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 6

Discusión

6.1 Introducción

En el presente capítulo se desarrolla la disertación referente a los resultados obtenidos y que ya han sido presentados en el capítulo anterior. Así mismo, se relacionan los parámetros de potencia reflejada y temperatura alcanzada para describir las observaciones realizadas y clarificar los mecanismos de reacción seguidos por los experimentos.

6.2 Relación del grado de sinterización y reacción en función de la potencia aplicada

De acuerdo al gráfico de probabilidad normal presentado en la Fig. 5.1, donde el eje horizontal es el efecto del parámetro de procesamiento sobre el resultado (T_{max}), como hay siete efectos a graficar, la probabilidad asignada a cada efecto es la fracción acumulada. Así, el sesgo hacia la derecha provocado por el factor de potencia indica que esta variable contribuyó significativamente

en los valores de la temperatura máxima alcanzada en las pruebas de circonato de calcio, lo cual, al analizar los efectos de todas las variables, ya sea de modo individual o interactuando (fig. 5.2 y 5.3), confirmó de nueva cuenta la influencia que tiene el nivel de potencia aplicado, hecho explicable desde el punto de vista energético si se considera que el material responde activamente a las microondas. Este resultado se pone de manifiesto en el análisis de difracción de R-X (figuras 5.9-a y 5.9-b) en el cual se presenta cualitativamente un aumento de producto, en este caso el circonato, en comparación con el proceso llevado a cabo en el microondas tipo casero [23].

En las micrografías se observa la diferencia en los tamaños de grano y grado de sinterización entre muestras procesadas por electrofusión (figuras 5.4 y 5.6) y por microondas (figuras 5.5 y 5.7), encontrándose menor tamaño de grano en las muestras de circonato tratadas con microondas, esto debido a la rapidez de calentamiento como se observa en los gráficos de monitoreo de temperaturas (Apéndice B) que, por un lado, dan inicio a la formación del producto en menor tiempo, pero que a la vez no permite el crecimiento de grano debido a que la transferencia de masa viene a ser la parte más lenta y, en consecuencia, la que controla el proceso y no la transferencia de calor, por lo que se requieren tiempos mayores para tener crecimiento de grano apreciable. Esto se aprecia en las pruebas de espinel, pues se puede ver en las figuras 5.10 y 5.11-b como el tamaño de grano mayor se presenta en las muestras tratadas con microondas, pero esto se debió básicamente que en éstas el tiempo de procesamiento fue mayor y al término de estas pruebas se observó que las muestras fueron prácticamente fundidas, lo que de paso da una idea de la temperatura que se logró alcanzar.

Por otro lado, aunque los resultados del análisis del diseño de experimentos muestran que a mayor potencia se logran temperaturas mayores, los resultados en los materiales procesados a 1500 W de potencia muestran la

característica matemática de que entre dos puntos críticos existe un punto de inflexión, es decir, se demostró que con 1500 W de potencia se obtiene aproximadamente la misma temperatura que a 2000 W como se observa en la figura 6.1 donde se presentan las curvas de calentamiento de las pruebas A3, A4 y Z7 correspondiendo las primeras dos a los niveles de 2000 W (sin compactar y compactada respectivamente), comparado con la curva de calentamiento de una prueba con potencia de 1500 W (Z7). Otro de los datos interesantes es que tanto A3 como Z7 se encontraban sin compactar, observándose una respuesta más lenta en la tratada con 2000 W (A3) que la tratada con 1500 W (Z7). Si se analizan las curvas de potencia reflejada (fig. 6.2) se nota que existe mayor potencia reflejada en la muestra tratada a 2000 W (A3) que la tratada a 1500 W (Z7), lo cual explica el efecto térmico observado.

Ahora bien, si se analizan las curvas presentadas en las figuras 6.3 y 6.4, las cuales responden a los datos térmicos y de potencia reflejada de las pruebas de obtención de espinel, se notará que el efecto de retraso térmico se da de forma contraria que en las de circonato, menor tiempo de respuesta en la de 2000 W (B1) que la de 1500 W (B3), aunque en este caso las masas corresponden a 6 y 13.7 gramos respectivamente, por lo que otro efecto a considerar en este caso sería la cantidad de masa.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se tiene conocimiento [10] de que el proceso de compactación ayuda en la rapidez de reacción, ya que la compactación es energía agregada al sistema, se esperaría haber obtenido un mayor grado de reacción y, por ende, mayor densidad en muestras compactadas que en aquellas sin compactar, esto si se considera que el mecanismo de calentamiento es similar al convencional (transferencia de calor por conducción), hecho que fue refutado en las muestras de obtención del espinel (Tabla 5.4), ya que la compactación no favorece el proceso. Por otro lado, de acuerdo a lo obtenido en las muestras para obtener circonato de calcio el nivel de compactación no fué significativo ni con la

temperatura máxima alcanzada ni con la densidad final (fig. 5.2 y Tabla 5.3), esto debido a las propiedades individuales de los reactivos, es decir, en las muestras para obtener el espinel se mezclaron óxido de magnesio con alúmina, donde el MgO está reportado [25] como elemento no absorbedor de microondas en tanto que el comportamiento de la Al_2O_3 depende de la temperatura [26] y el grado de porosidad inicial afecta directamente a la rapidez de calentamiento [27]. Este tipo de comportamiento es válido para el circonato de calcio, óxido de circonia y óxido de calcio, con éste último se comprobó que el material no absorbe la energía del espectro empleado, como se había reportado anteriormente [28], más sin embargo, al primero se le reporta [29] como un elemento absorbedor de microondas.

La diferencia básica de los mecanismos de calentamiento entre los dos tipos de mezclas ($MgO + Al_2O_3$ y $CaO + ZrO_2$) podría estribar en los productos de reacción $CaZrO_3$ y $MgAl_2O_4$, el primero tiene una estructura tipo perovskita con características de material ferroeléctrico es decir, alta permeabilidad dieléctrica, histéresis ferroeléctrica y saturación de polarización [30,31], contrario al $MgAl_2O_4$ de estructura tipo espinel normal, el cual no es magnético.

Además, la formación de poros relativamente grandes como se mostró en la fotografía de la figura 5.8 indica alta rapidez de calentamiento, lo que tiende a sellar la superficie inhibiendo la difusión y atrapando los gases, en contraste con un calentamiento lento que generaría un producto más denso con porosidades pequeñas [7]. Es importante notar además la formación dendrítica alrededor de los poros indicando la dirección de flujo de calor, lo que permite inferir que la parte interna de la muestra estaba a una temperatura menor que el borde del poro.

CIRCONATO DE CALCIO

Las observaciones ópticas, como la que se presenta en la figura 6.5, mostraron mayor calentamiento en la zona central en todas las muestras procesadas, lo cual indica el efecto de la presencia de calentamiento volumétrico, el cual se favoreció con el producto de reacción, debido a que el CaZrO_3 es un material del tipo perovskita cuyas características dieléctricas son muy altas, como se mencionó anteriormente, por lo que al obtenerse este material sirve así mismo como elemento de absorción de microondas en el sistema de reacción. Cuando se analizaron las densidades relativas en función del nivel de potencia utilizada fue notoria la diferencia encontrada, estando en función inversa con respecto a la potencia utilizada (siempre y cuando se pase de los 1000 W ya que ésta no es absorbida y la energía no es suficiente para iniciar un proceso), lo cual lleva a proponer que aunque el aplicar mayor energía al sistema el proceso difusivo en estado sólido tiende a ser la parte controlante de la cinética de reacción.

Al analizar las micrografías tomadas en tres diferentes zonas (fig. 6.6) de una muestra en M.E.B. presentadas en las figuras 6.7-a, 6.7.-b y 6.7.-c se observan fracturas provocando separación de granos y aunque la rapidez de calentamiento y enfriamiento obtenido en el procesado con microondas induce la formación de grietas, es notorio también la unión en la zona de fractura (fig. 6.7-a) en la zona central lo que indica mayor temperatura en esa zona.

ESPINEL ALUMINA-MAGNESIO

En los materiales estudiados en el presente trabajo se observó mayor grado de reacción comparado con otros anteriores [22], como lo demuestra los difractogramas (fig. 5.12) presentados en el capítulo anterior, así como las micrografías de M.E.B. (fig 5.11); en este aspecto es importante mencionar la

formación de las espinas (característica morfológica del espinel) de manera laminar (fig. 6.8), proporcionando ésto la importancia del compromiso del área superficial expuesta a la radiación.

Por medio de las observaciones ópticas (fig. 5.11) se determinó que las muestras sin compactar llegaron a la temperatura de fusión de modo uniforme sin tener gradientes térmicos, es decir sin tener zonas más calientes que otras, lo que permite aceptar en esta escala, calentamiento volumétrico.

Ahora bien, si se compara el grado de sinterización presentado por las muestras con contenido de calcio (BC1, BC2 y BC3), como se muestra en la figura 6.9 tomadas en la zona central de las muestras (las cuales fueron pulidas y recubiertas con oro para su observación), se encontrará que presentan porosidad de mayor tamaño en el orden inverso ($BC2 > BC1 > BC3$) a la cantidad de energía absorbida por el sistema (Tabla 5.5), a la vez que se encontró que se tenía mayor porosidad hacia el centro, como se muestra en las micrografías de M.E.B. (figura 6.10) sobre una muestra pulida y recubierta con oro, aunque el tamaño de grano logrado en las muestras con contenido de calcio es mucho más pequeño ($\approx 4\mu\text{m}$) que el obtenido en los experimentos sin CaO (de 80 a $100\mu\text{m}$), mostrado en la figura 6.8. Este efecto es explicable desde el punto de vista energético, ya que las muestras sin CaO absorbieron mucho más energía que las muestras procesadas con CaO, como se muestra en la Tabla 5.5 lo cual se corrobora al analizar las gráficas de calentamiento que presentaron las pruebas: B1 y BC2 (fig. 6.11), sin calcio y con calcio respectivamente.

Reflexionando sobre la técnica de compactación utilizada se podrían inferir los resultados obtenidos respecto al grado de sinterización con respecto al radio de la pastilla (figura 6.10), ya que, aunque la técnica de compactación uniaxial en frío es una técnica de consolidado fácil de implementar y permite producir una gran variedad de formas geométricas sencillas, una de las

desventajas de ésta técnica es que la presión del punzón no es transmitida homogéneamente en el cuerpo de la pieza debido a que por un lado, usualmente la parte de la pieza expuesta al punzón es la única que recibe la presión deseada por lo que la presión ejercida sobre un punto del material disminuirá conforme este punto se aleje del punzón. Por otro lado, existirá una fricción entre el polvo y las paredes del molde que modificará el esfuerzo local sobre un punto del material. Generando ésto gradientes de densidad y cuando piezas así son sinterizadas, el encogimiento tampoco será homogéneo debido a los gradientes de densidad, agudizándose este tipo de problemas cuando el tamaño de partícula es pequeño [32]. Lo anterior justifica la diferencia en porosidades obtenidas en el centro y orilla de las muestras compactadas (fig. 6.10).

Desde el punto de vista termodinámico, como se planteó en el Capítulo 2, se requiere un calor estándar de reacción de 2244 kJ/mol para obtener el $MgAl_2O_4$ (considerando que se parte de MgO y Al_2O_3), es decir, es necesario la aplicación de 15.8 kJ por gramo de $MgAl_2O_4$ lo cual implica que para obtener 7 y 14 gramos de $MgAl_2O_4$ se necesita una energía de 110 y 221 kJ respectivamente; al considerar esto, y compararlo con las energías absorbidas por el sistema, se observa que solo aproximadamente la mitad de la energía absorbida por el sistema fué utilizada en este objetivo. La energía faltante está en función de la energía perdida en conducción, ya que los resonadores de cavidad manifiestan las propiedades típicas de los circuitos resonantes, en el sentido de que pueden almacenar energía en campos eléctricos y magnéticos oscilantes, además, los resonadores de cavidad prácticos disipan una fracción de la energía almacenada en cada ciclo de operación [33]; así como la masa del crisol que, aunque a bajas temperaturas se comporta como un material transparente, este comportamiento se transforma en absorbente conforme aumenta la temperatura, provocando incluso capas de reacción como se reportó anteriormente [24].

TITANATO DE BARIO

Existe poca información acerca de la síntesis de BaTiO₃ en un campo de microondas; donde la reacción se puede expresar por:



con una entalpía de reacción de 385.45 kcal/mol [34], es decir que para obtener 10 gramos de BaTiO₃ es necesario la aplicación de 69 kJ.

Como se refirió en el Capítulo 3, las temperaturas de obtención o sintetización de materiales cerámicos son relativamente altas, 1400-2800 °C, lo cual obliga a utilizar contenedores cerámicos para la obtención de los mismos. En la utilización de microondas como fuente energética de procesamiento este hecho es sumamente importante, como ya se ha discutido anteriormente, los crisoles deben ser lo más transparente posible a las microondas, es decir que no absorba ni refleje la energía de microondas, para poder estudiar así el efecto de la radiación única y exclusivamente sobre los materiales a procesar; así mismo, se debe tener en cuenta la reactividad del recipiente con los materiales a reaccionar y la atmósfera envolvente. Aunque existe referencia de un tipo de material más transparente a las microondas a los empleados en éste trabajo [35], siempre será necesario tener presente que el contenedor es parte del sistema, por lo que en la figura 6.12 se presenta una fotografía tomada sobre dos muestras de titanato de bario procesadas con microondas y se observa claramente la interacción entre el contenedor y la muestra, infiriendo que la rápida caída en potencia reflejada (Apéndice D) no es un indicativo claro de que la energía fué utilizada en la reacción del titanato de bario, sino del sistema en sí.

En este trabajo se utilizó grafito como auxiliar de calentamiento en la etapa inicial de absorción de microondas, pero se pueden utilizar otros materiales como lo demuestran Darling y Abicht [36] de la Universidad alemana

de Martin-Luther quienes reportan la sinterización de Titanato de Bario con microondas (2.45 GHz y 1 kW) utilizando fibras de SiC y ZrO₂ como elementos susceptores de microondas.

De acuerdo a la micrografía presentada en la figura 5.16 se pueden apreciar diferentes morfologías de grano coincidiendo con las diferentes fases de formación de este material como se observa en el difractograma presentado en la figura 5.14.

ESPINEL ALUMINA-CINC

De acuerdo a los gráficos de monitoreo de temperatura (Apéndice D) se denota el aumento en el nivel de absorción de microondas aproximadamente a los 800°C, lo que corresponde al incremento en la parte imaginaria de la permitividad en función de la temperatura del ZnO como lo reportan Dadon y Gershon [37], y, aunque se logran temperaturas bastante altas ($\approx 2020^{\circ}\text{C}$), no se da una reacción total como se muestra en el difractograma presentado en la figura 5.13 en donde se observa alúmina y óxido de cinc sin reaccionar, los cuales fueron los reactivos utilizados para la obtención del espinel de cinc, esto es explicable desde el punto de vista de los tiempos de reacción bastante cortos (de 12 a 24 minutos), considerando que los tiempos reales a temperaturas mayores de 1000°C fueron de 9 a 15 minutos solamente, sin embargo, la micrografía presentada en la figura 5.15 denota la clara morfología de espigas en los granos del ZnAl₂O₄ obtenido.

6.3 Corrimientos Térmicos

Como se puede observar en las curvas de temperatura obtenidas tanto en el procesamiento del espinel alúmina-magnesio como en la perovskita circonato de calcio (apéndices B y C), es clara la necesidad de aplicar un

intenso campo eléctrico para iniciar la rampa de calentamiento y, posteriormente, controlar la potencia para prevenir un corrimiento térmico a altas temperaturas, por lo cual, este efecto señala la generación de un mecanismo de pérdidas por conducción a altas temperaturas; siendo de mayor pendiente en las pruebas de síntesis de espinel que en las de circonato, lo cual podría ser debido a la transformación del óxido de magnesio en semiconductor a una temperatura alrededor de 1600°C [30].

Si se observa la morfología de las curvas de calentamiento seguidas en todos los experimentos aquí tratados se notará una curva tipo s (figura 6.13) que normalmente se relaciona con el hecho de que la respuesta del material está en función de generación de corriente (o bien, salto de la banda de valencia a la banda de conducción), este fenómeno ha sido planteado como una histéresis de la temperatura en función de la potencia [38], es decir, las fases superior e inferior de la curva s son estables mientras que la intermedia es inestable, el efecto de histéresis se provoca de la siguiente manera: primero se inicia la potencia desde cero y se genera la fase I que es la parte inferior de la curva (función estable de la temperatura) hasta llegar a un nivel crítico de la potencia en que sucede un incremento rápido de temperatura con el que se llega a otro nivel estable de temperatura (fase II), este salto en temperatura (representado por la línea punteada A de la figura 6.13) es conocido como corrimiento térmico, si la potencia se reduce hasta el segundo nivel crítico de potencia (línea punteada B de la figura 6.13) se brincaría a la fase I disminuyendo, en consecuencia, drásticamente la temperatura.

6.4 Fenómenos de Reacción

Es conocido [1,2,16] que los campos eléctricos de microondas pueden descomponer un gas en sus constituyentes moleculares y producir un medio conductor, denominado por algunos autores como plasma.

Al calentar carbón grafito en aire la reacción que se obtiene es la siguiente:



conocida como reacción de Boudouard.

De acuerdo al conocimiento previo de que uno de los mecanismos de absorción de microondas es la resonancia con la frecuencia rotacional del material y, como se utilizó un lecho de carbón grafito como elemento iniciador de absorción de microondas, se tuvo como efecto secundario la generación de una flama, cuyo color la identifica como oxidación del CO. Pero también se produce un efecto de nube ionizada, luz brillante, lo cual indicaría la generación de plasma, y la frecuencia de 2.45 GHz coincide con la frecuencia de una transición rotacional pura entre el nivel 0 a 1 ($J \rightarrow J+1$) para el estado con número cuántico vibracional $\nu = 70$ el cual se daría a altas temperaturas [15]. Por lo que de acuerdo a la relación:

$$E_{\text{vib}} \approx (\nu + \frac{1}{2}) h \nu_e \quad (6)$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración de equilibrio, y su valor equivale a 3.51326×10^{13} 1/s [15], h es la constante de Planck y E_{vib} es la energía vibracional, entonces, si $\nu = 70$ se tendría que:

$$E_{\text{vib}} \approx 1.6 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (7)$$

Ahora bien, el estado electrónico de enlace de una molécula diatómica tiene solamente un número finito de niveles vibracionales, ya que una vez que la energía vibracional excede la energía de disociación de equilibrio D_e la molécula se disocia. Para una molécula de CO la $D_e \approx 5.848 \times 10^{-19}$ J, valor que es excedido por la energía vibracional, lo que produce un fenómeno de disociación de CO liberando oxígeno y depositando hollín en el techo de la cavidad.

Lo anterior se corrobora al presentarse en la mayoría de los experimentos el fenómeno de formación de una flama, como se muestra en la secuencia de fotografías presentadas en la fig. 6.14 en que éste efecto se monitoreó en uno de los experimentos a tiempos menores a $\frac{1}{4}$ de segundo. En la figura 6.14-a se presenta la cavidad con el crisol colocado a $\frac{3}{4}$ de λ_c , en la fig. 6.14-b se inicia una flama cuyo color lo identifica como oxidación de CO, en la siguiente secuencia de fotografías (fig. 6.14-c) se denota que se produce una especie de "nube ionizada" la cual sube al techo de la cavidad (fig. 6.14-d) y permanece ahí hasta que, o bien disminuye y desaparece por si sola, o se disminuye el nivel de potencia de la fuente para que este fenómeno desaparezca, ya que si llegaba a durar más de un minuto propiciaba la formación de un punto rojo en la cavidad, llegando incluso a temperaturas tan altas como para deformarla localmente.

Al analizar los resultados obtenidos con respecto a la formación de plasma, es explicable el hecho de mayor tamaño de grano en la superficie, ya que el plasma interactúa solamente con la superficie [39], así, que en las muestras no compactadas; donde se tiene mayor área superficial, se tendría mayor calentamiento en función directa de este mecanismo.

6.5 Mecanismos sugeridos de reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos y lo tratado anteriormente se pueden sugerir diferentes mecanismos de reacción en función de los materiales procesados con microondas.

En la sintetización de circonato de calcio se observó que aunque el material de base (ZrO_2) se reporta como muy absorbente de microondas, se necesitó de la compactación para aumentar el grado de reacción, lo cual indica que este material obedece a un comportamiento de conductividad eléctrica frente a un campo de microondas.

Al analizar el espectro de difracción obtenido (figura 5.9-b), se observa claramente la formación del circonato con estequiometría tipo $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, cuando el máximo nivel en conductividad eléctrica [40] se encuentra en el nivel de 13% en contenido de CaO en cualquier temperatura dentro del intervalo de 600°C a 1400°C; se sabe que la conductividad eléctrica en soluciones sólidas cúbicas de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ es debida a la difusión del ión oxígeno a través de la red [40] en estequiometrías muy cercanas a la observada en el presente trabajo. Se considera que el primer elemento en activarse es el Zr, el cual, con el aumento en temperatura, tiende a combinarse con el Ca más cercano para dar inicio a la reacción entre el ZrO_2 con el CaO. Se considera además que la estequiometría encontrada es la más favorecida con respecto al nivel de absorción de microondas, al ser su conductividad eléctrica más alta, esta propiedad disminuye conforme aumenta el contenido de CaO, como se muestra en la figura 6.15 [40].

En la sintetización del espinel alúmina-magnesio se observó que aunque la compactación aumenta las propiedades de conductividad, este efecto no es favorable en el mejoramiento en absorción de microondas, pero si se consideran los resultados de sinterización de MgO obtenidos en el trabajo de Andrea Hickhetier [41], así como lo obtenido en el presente trabajo, se tiene al MgO como responsable del proceso de reacción, ya que la alúmina está reportada como un material absorbedor de microondas a partir de 600°C y, debido a que la mezcla se encuentra en una relación de masas de 10 a 4 gramos de Al_2O_3 a MgO, por lo que al compactarlo se reduce la cantidad de área superficial de MgO, aumentando así el poder de reflexión del material.

En las muestras adicionadas con CaO y compactadas se observó una temperatura máxima alcanzada mucho mayor que en las muestras compactadas sin CaO (Tabla 5.4), este efecto se explica en base a la formación de otra fase como lo es la Mallenita (CaAl_2O_4), la cual podría ser responsable del aumento

en absorción de microondas. Se observó además la formación de granos con morfología de agujas precisamente entre las fronteras de grano de espinel, encontrándose que esta morfología corresponde al de espinel con contenido de calcio bajo la condición de un enfriamiento rápido como lo reporta Kingery [11].

Si se considera que la formación del espinel $MgAl_2O_4$ en estado sólido es por contradifusión de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} a través de la red rígida de oxígeno del espinel [42] (aunado al hecho de que el MgO se activaría como mayor absorbedor de microondas al transformarse en semiconductor), esto lleva a un mayor calentamiento en las orillas de las muestras compactadas, aunado al hecho de que la técnica de compactación favoreció una heterogeneidad en cuanto al nivel de densidades en verde en función del radio de la pastilla provocando en consecuencia mayor sinterización en las orillas que en el centro de las pastillas como se presentó anteriormente.

La obtención convencional del titanato de bario involucra una serie de pasos, primero, una pequeña cantidad de $BaTiO_3$ se forma en la interfase entre $BaCO_3$ y TiO_2 , segundo, se produce Ba_2TiO_4 por la reacción de $BaTiO_3$ con $BaCO_3$ durante la exposición en aire caliente. Entonces, continúa formándose Ba_2TiO_4 hasta que ya no hay $BaCO_3$ en el lado izquierdo de la reacción. Finalmente, la fase Ba_2TiO_4 es consumida gradualmente al reaccionar con el TiO_2 remanente hasta formar $BaTiO_3$. Viéndolo de este modo, se tiene que, de acuerdo a los resultados de la caracterización de fases encontradas en los experimentos con $BaTiO_3$ presentado en la figura 5.14, el proceso de reacción se obtiene sólo hasta la formación de Ba_2TiO_4 , aunque Zhang y otros investigadores de la Universidad China de Wuhan [43] reportaron que la síntesis en microondas a 2.45 GHz de este material se da con un mecanismo de reacción diferente al convencional, debido a que ellos no encontraron fases intermedias (Ba_2TiO_4) de reacción, la cual, como se mencionó anteriormente respecto al difractograma presentado en la figura 5.14, en este trabajo si se

formó. Para responder a esta diferencia en mecanismos habría que referirse al estudio de las energías aparentes de activación.

En relación a la formación del espinel $ZnAl_2O_4$, la reacción en estado sólido de ZnO con Al_2O_3 para la formación del aluminato de cinc se da por la difusión de los iones de Zn^{2+} y O^{2-} [42] y, aunado a esto, el hecho de que el ZnO es un óxido caracterizado como semiconductor, se tendría así, la formación del espinel de cinc en función de la absorción de energía de microondas del óxido de cinc con el comportamiento típico de un semiconductor bajo el campo electromagnético.

Otra de las características en relación al espinel de cinc es el hecho de la formación de los granos en forma de capas como se muestra en la micrografía de S.E.M. de la figura 6.16, al relacionarla con la micrografía del espinel de alúmina-magnesio de la figura 6.8 se denota de nueva cuenta el compromiso de área superficial en función de la reacción con microondas para este tipo de material.

6.6 Determinación de parámetros de control

Es bien conocido [1,2,3,16,17] que algunos sólidos son transparentes y otros opacos a la radiación, que algunas superficies son fuertemente reflectoras mientras que otras tienden a absorber la radiación que cae en ellas; este efecto depende de la frecuencia de radiación, como se explicó en el Capítulo 3 al mencionar los trabajos de Kirchhoff, Wienn, Planck y Einstein.

Ahora se realizará un análisis físico de absorción de energía electromagnética mediante las ecuaciones de Maxwell. Se sabe que las ondas electromagnéticas son soluciones de las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \vec{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \quad (8)$$

$$\nabla \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (10)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (11)$$

Debido a que la magnitud del campo magnético en frecuencia de 2.45 Ghz como en el presente caso es del orden de 10^{-6} T (apéndice A) no se considerarán efectos magnéticos ($\mu=0$), entonces la diferencia entre propagación en espacio libre y propagación en sólidos se expresa por dos coeficientes: ϵ y σ , donde ϵ define la magnitud de corrientes desplazadas debido a la variación temporal del campo eléctrico y σ es una medida de las corrientes reales creadas por el campo eléctrico.

Así, se puede eliminar el campo magnético en las ecuaciones anteriores, quedando la siguiente relación:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (12)$$

Esta representa una onda propagada con disipación, si se tiene una frecuencia, $\omega = 2.45$ GHz, se define:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (13)$$

entonces la ecuación de onda requiere:

$$-\vec{k}^2 = -\varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi\sigma i \omega}{c^2} \quad (14)$$

es decir:

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Así, la constante de propagación k está bastante cerca de ser real. Ahora bien, en el espacio libre se podría tener:

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (16)$$

En el medio, la velocidad es modificada, y se plantea que la velocidad de fase está dividida por un índice refractivo complejo:

$$N = \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (17)$$

De éste modo se llega al acuerdo de que un material se calienta en función de la magnitud de la suma de todos los elementos polarizables o corrientes provocadas en él con la aplicación del campo electromagnético. A su vez, esto está en función de la masa y del estado físico de ésta.

6.7 Potencia Reflejada y Temperatura

De acuerdo al análisis presentado anteriormente, se determina que un material que no presente pérdidas dieléctricas o magnéticas no se calentará en la frecuencia de microondas. Así mismo, ya una vez calentado el material sigue un proceso de transformación y, por ende, cambio de propiedades, por lo que se propone que la cinética de reacción de los materiales procesados con microondas está en función de: elementos de reacción, estado físico (densidad inicial), potencia aplicada y tiempo, y con frecuencia, la variable dependiente será la temperatura, a la cuál están ligadas las constantes de reacción.

Al graficar la potencia reflejada en función de la temperatura de la prueba Z7 (prueba de circonato de calcio) como se presenta en la figura 6.17, se observa una caída en potencia de manera progresiva, con respecto a las pruebas de espinel alúmina-magnesio, pues al graficar la potencia reflejada en función de la temperatura de la prueba B1 (figura 6.18) se observa una caída más drástica de potencia reflejada. Lo anterior indica que la absorción de energía por parte de las muestras para obtener el espinel son más sensibles a la temperatura que las de obtención del circonato, esta diferencia en comportamiento se debe a los mecanismos presentes, que a continuación se discuten.

La disminución del valor de la potencia reflejada indica que la muestra es más absorbente, dado el incremento en la amplitud de la onda y el cambio en la parte real de la permitividad, así, la curva de la figura 6.17 muestra que este valor disminuye progresivamente, una vez que se ha alcanzado la temperatura en la que se forma la fase que es responsable del incremento en conductividad, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{1.85}$. Aunque, es necesario tener presente que el conjunto muestra-crisol está sujeto a un campo eléctrico dado por las características de la cavidad, por lo que la distribución de campo eléctrico sobre el conjunto muestra-

crisol (debido a la discontinuidad en material de contacto) en las pruebas de circonato de calcio produce una concentración en densidad de campo eléctrico de manera preferencial sobre la muestra, más que sobre el crisol, lo cual en las pruebas de obtención del espinel debido a que la discontinuidad es menor (ya que el crisol es de alta alúmina) la densidad de campo eléctrico no es de manera preferencial.

En cuanto al papel de la porosidad, el compactar las muestras para obtener el circonato se favorece el incremento en conductividad, lo suficiente como para observar una contribución al calentamiento mediante efecto Joule. Respecto a las pruebas para obtener el espinel aunque el efecto de compactación favorece el incremento de conductividad éste no llega a niveles tales que el efecto Joule sea apreciable.

Al analizar el comportamiento en las pruebas de titanato de bario se encuentra un drástico corrimiento en potencia reflejada como se observa en los gráficos de monitoreo de potencia reflejada presentados en el Apéndice D coincidiendo con el comportamiento en pruebas de circonato de calcio (fig. 6.19), aunque como se mencionó anteriormente en las pruebas de titanato de bario se generó una reacción entre el contenedor y la muestra por lo que el análisis de manera comparativa es muy subjetivo. En las pruebas de obtención de espinel de cinc se observa que existe potencia reflejada mucho mayor que las generadas en las pruebas de espinel de alúmina-magnesia esto es explicable desde el punto de vista de niveles de bandas de energía, ya que la región entre la banda de valencia y la banda de conducción para el ZnO es de 3.2 eV y para el MgO es de 7.8 eV [30], por lo que aunque es más fácil brincar a la banda de conducción en las muestras con ZnO esto mismo produce que se tenga el comportamiento de material reflejante al campo de microondas contrario a las muestras con MgO.

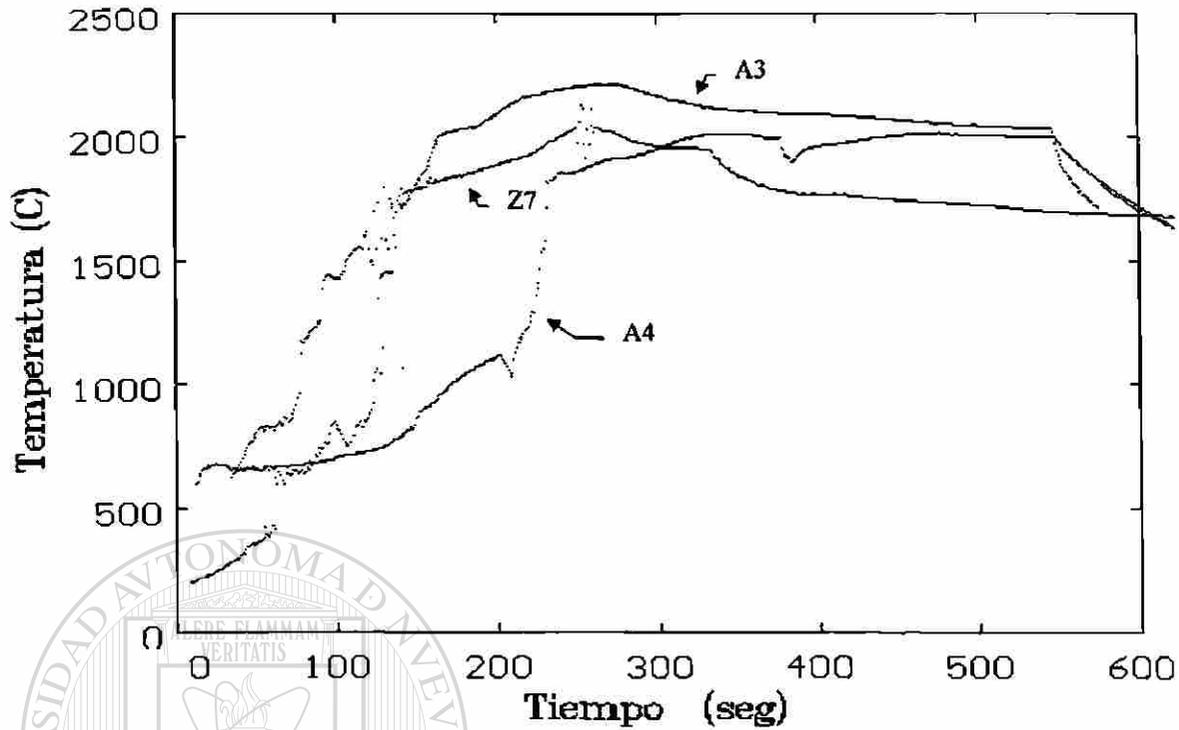


Fig. 6.1 Gráfico de temperaturas de las pruebas A3, A4 y Z7

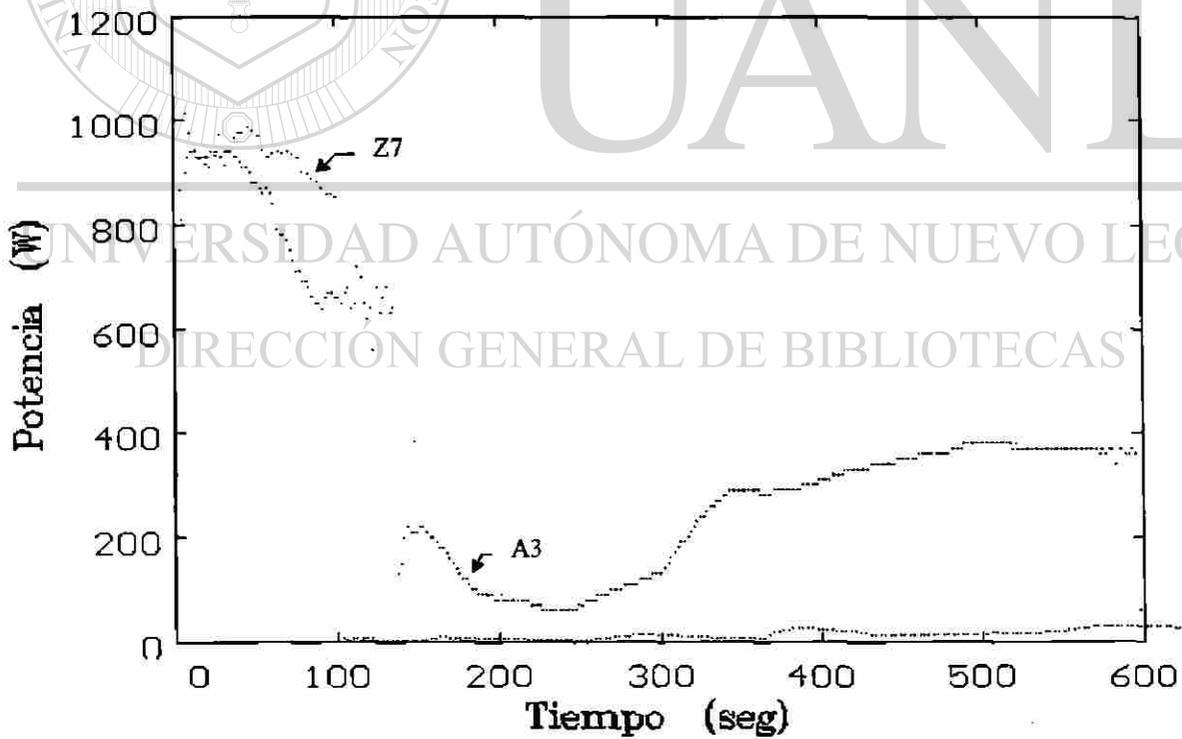


Fig. 6.2 Gráficos de potencia reflejada de las pruebas A3 y Z7

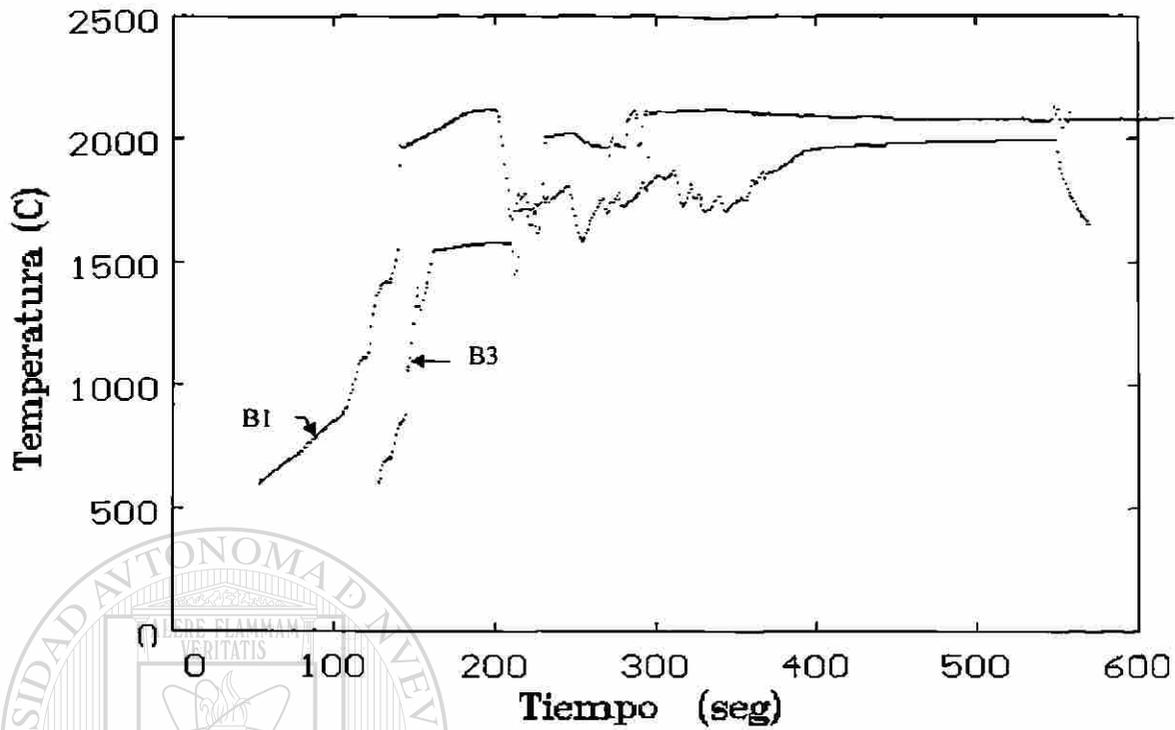


Fig. 6.3 Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y B3

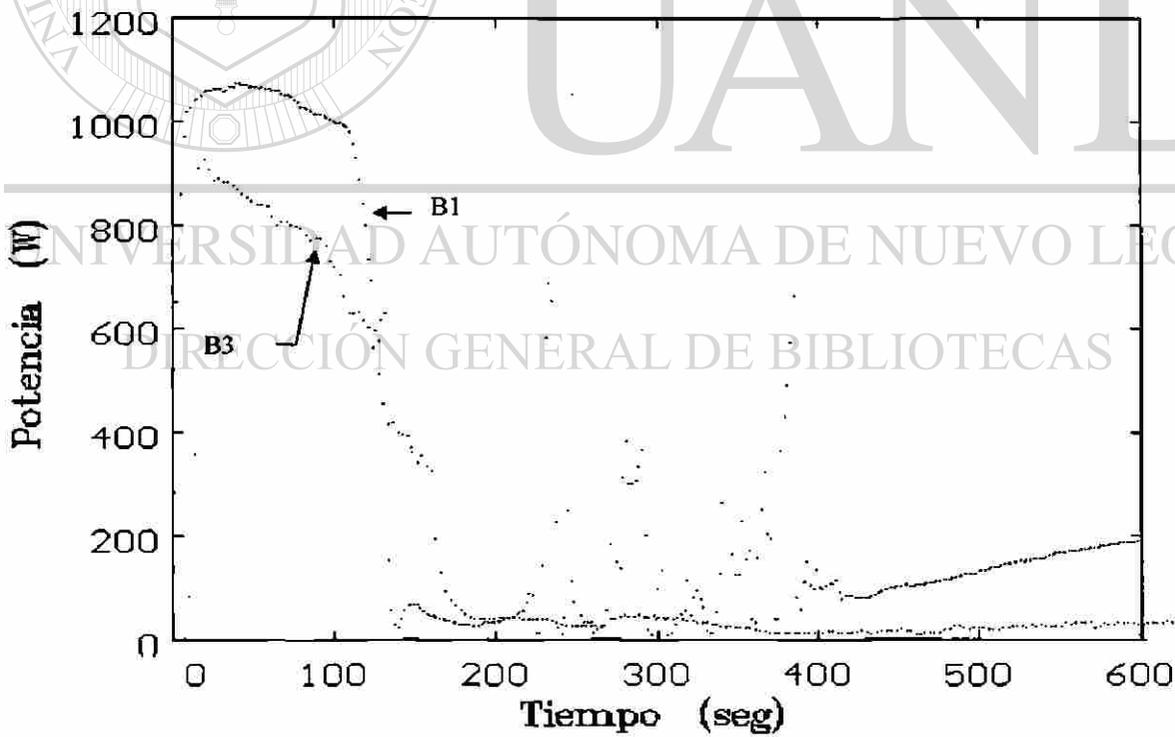


Fig. 6.4 Gráficos de potencia reflejada de las pruebas B1 y B3

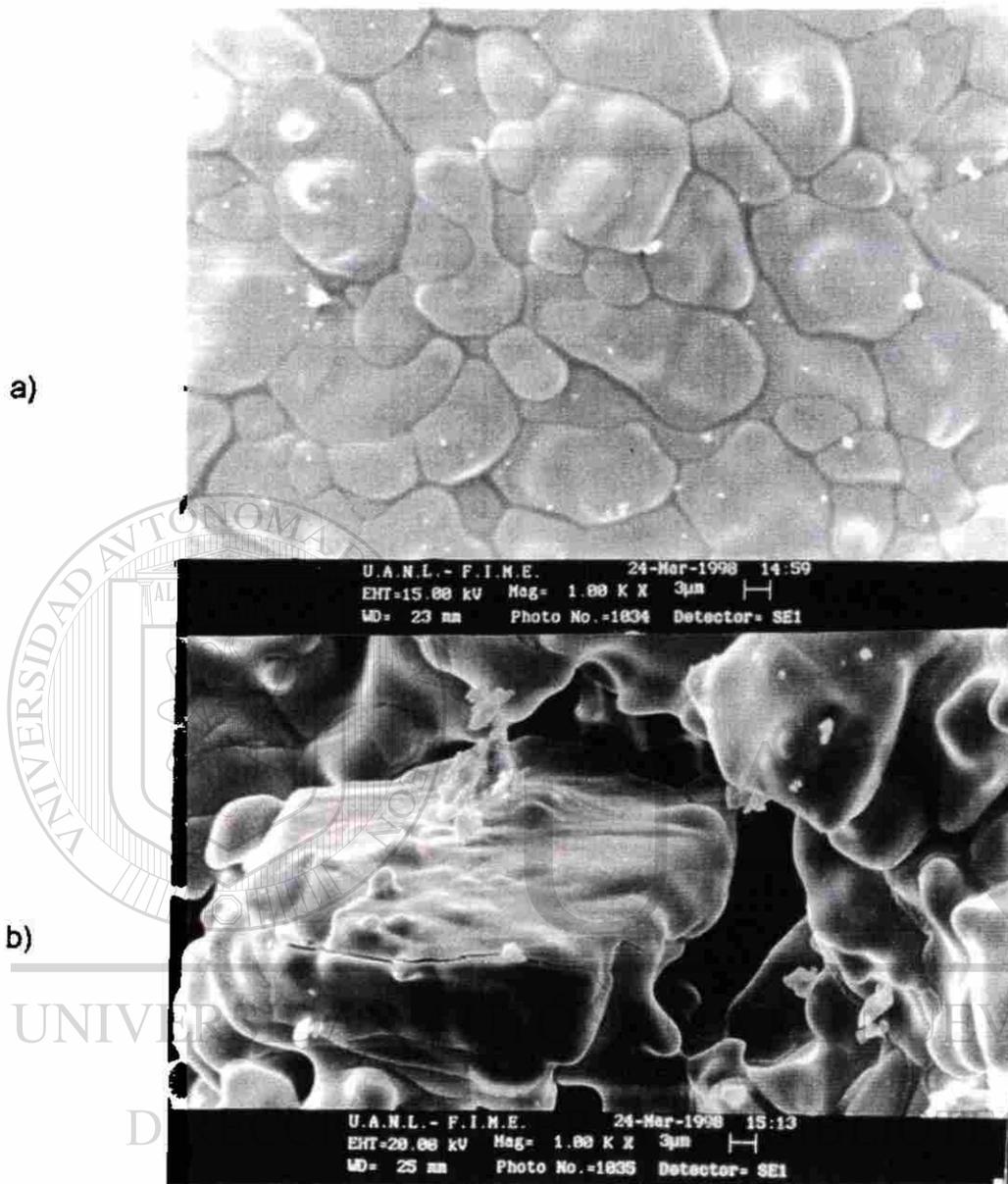


Fig. 6.5 Micrografías de una muestra de Zirconato de Calcio a 1000X, a) parte central de la muestra y b) borde de la muestra.



Fig 6.6 Esquema de las tres diferentes zonas

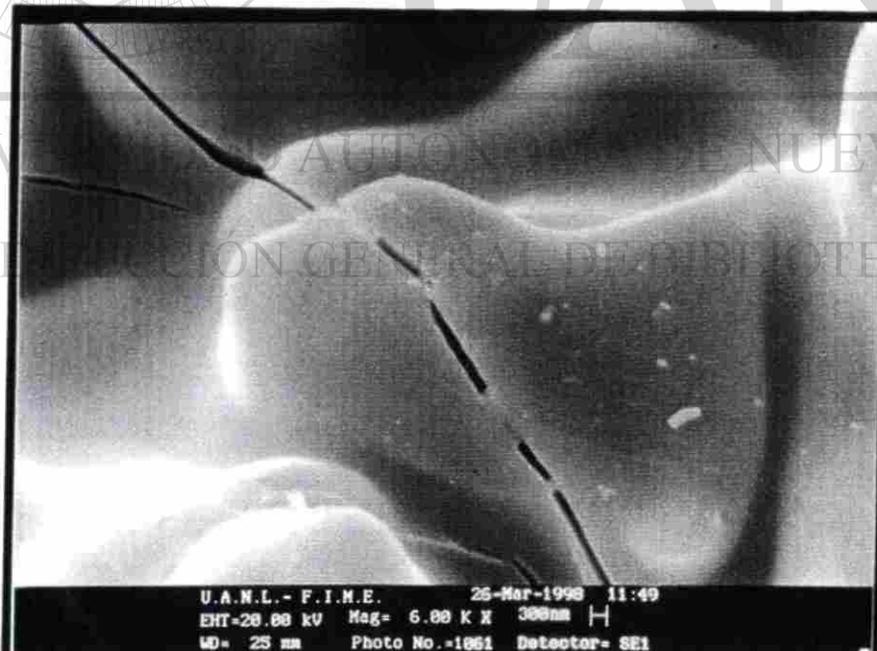
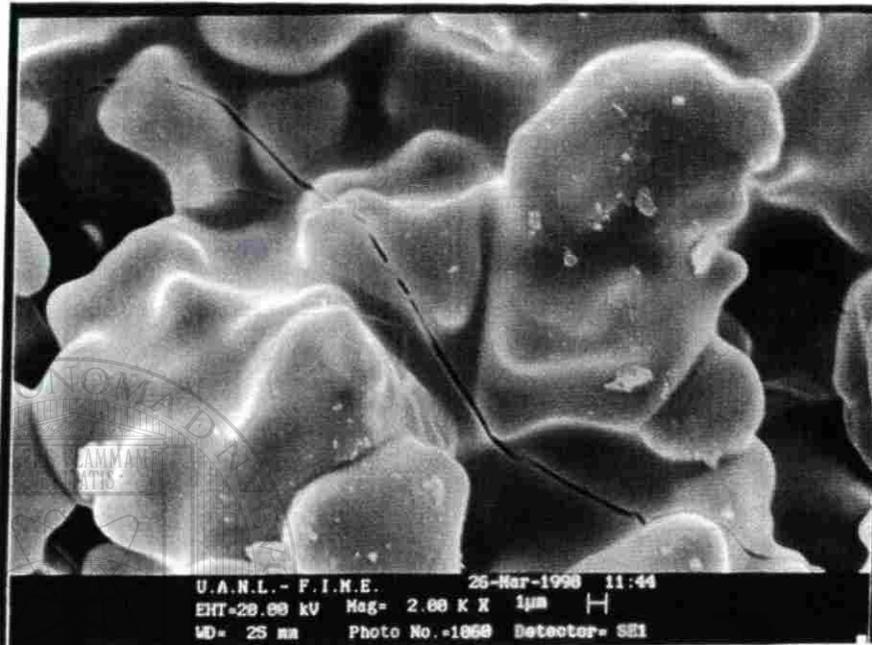


Fig. 6.7-a Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 1.

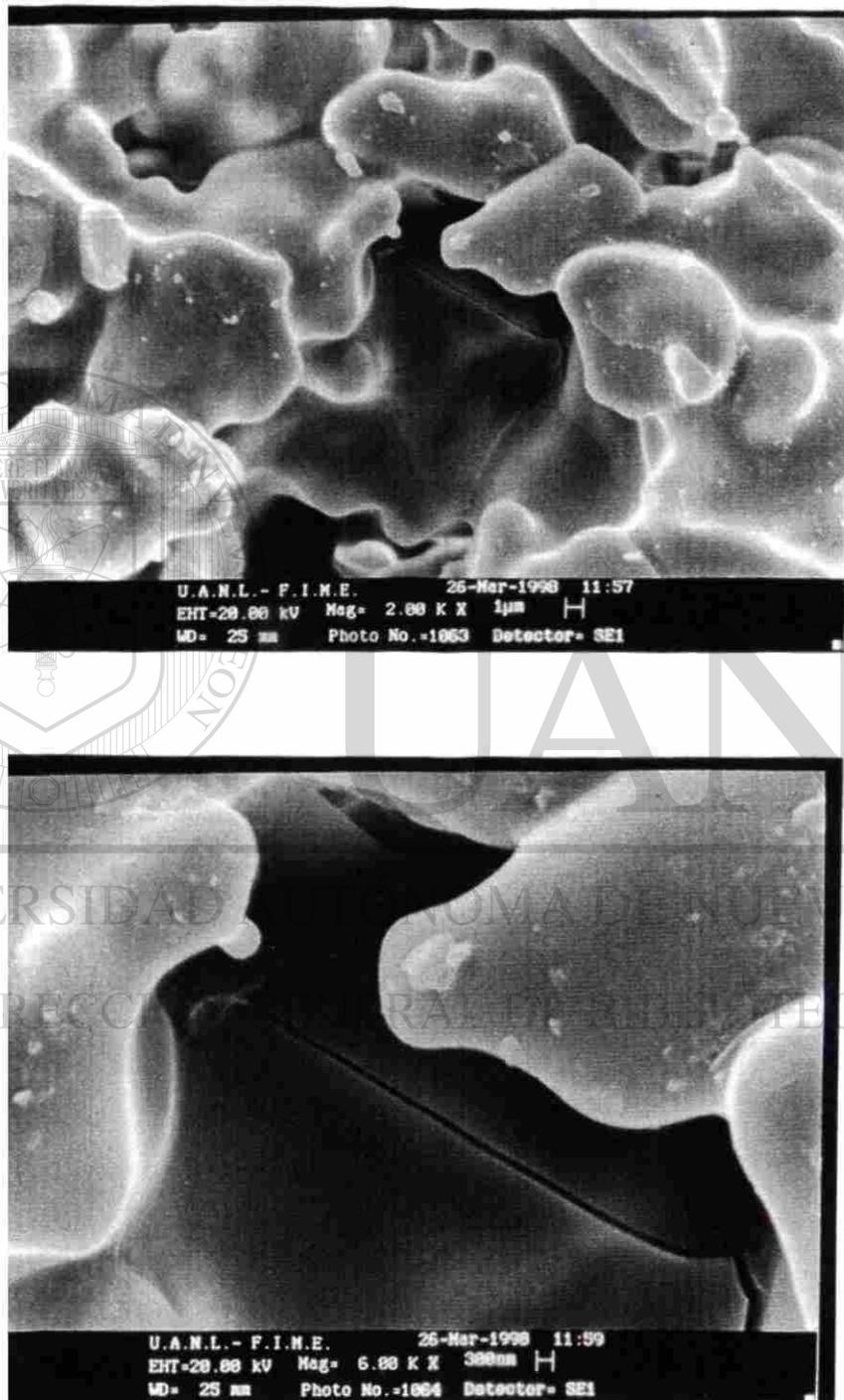


Fig. 6.7-b Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 2.

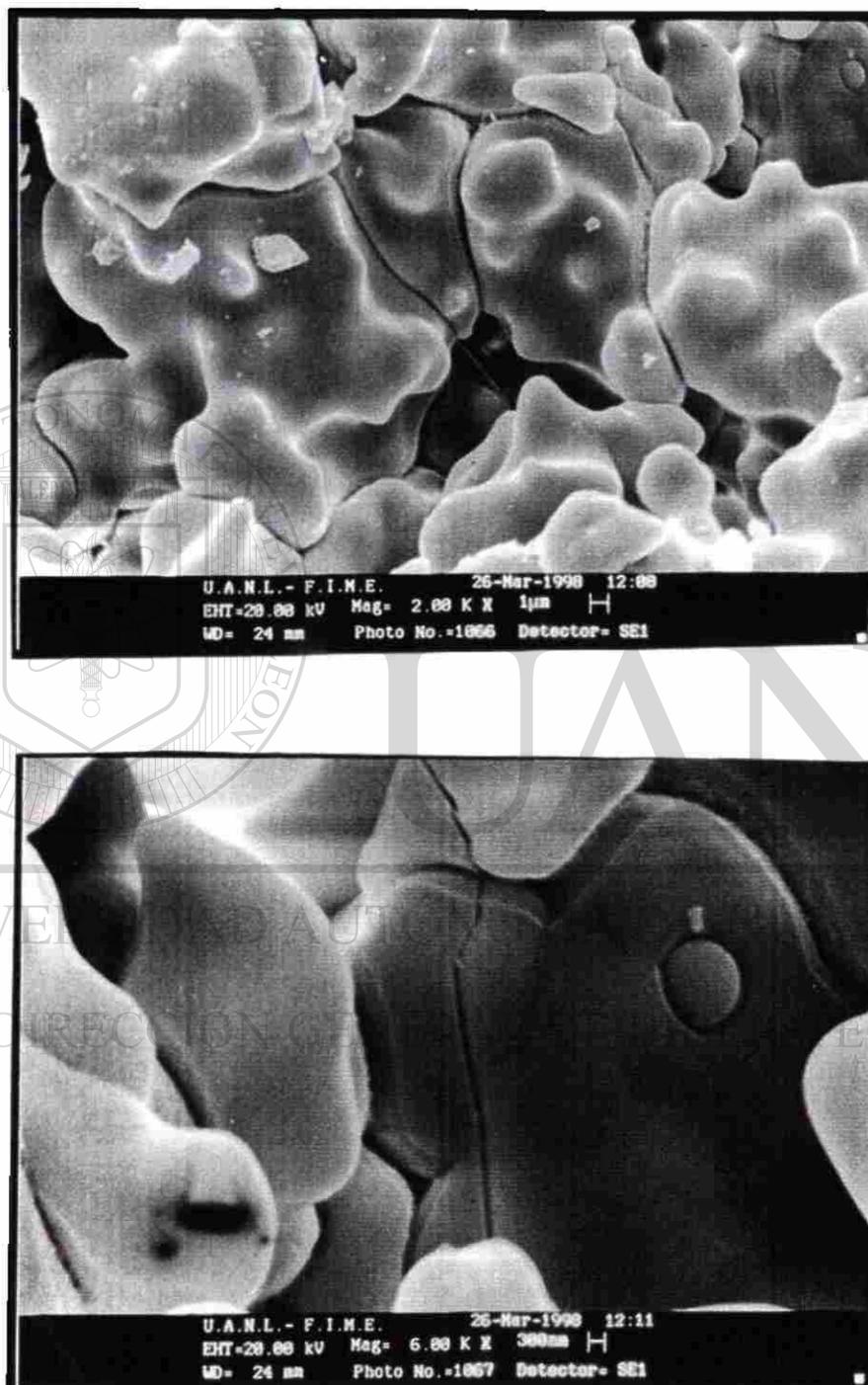


Fig. 6.7-c Micrografías de una muestra de zirconato de calcio de la zona 3.

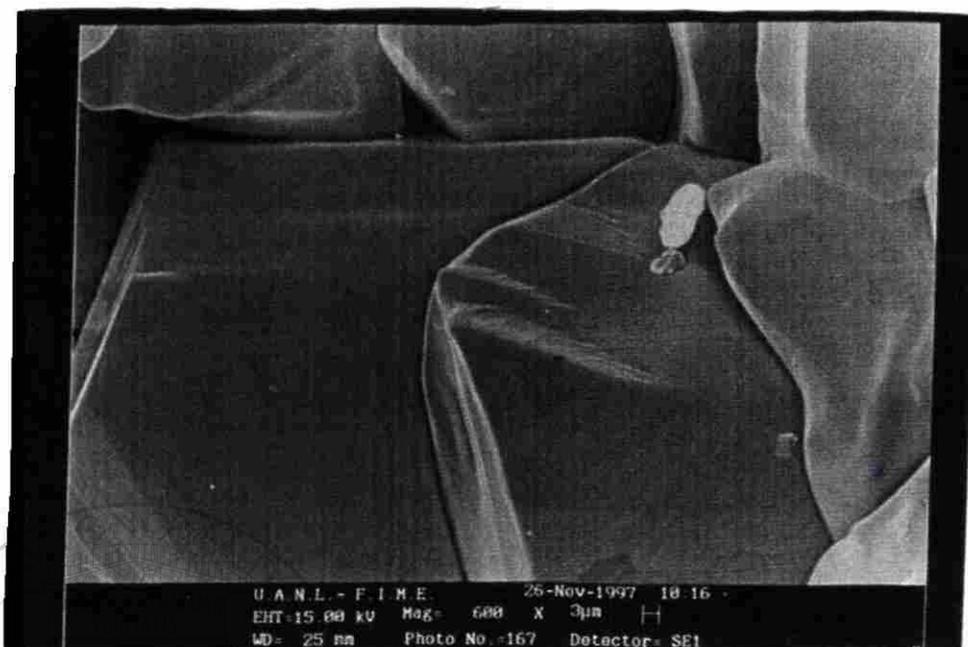


Fig. 6.8 Micrografía de una muestra de espinel $MgAl_2O_4$ procesado en microondas.



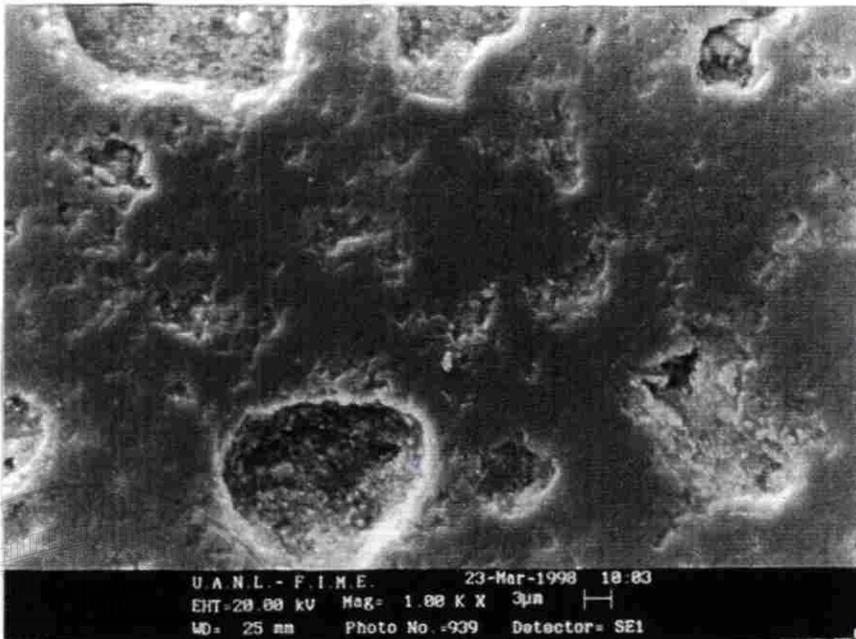
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

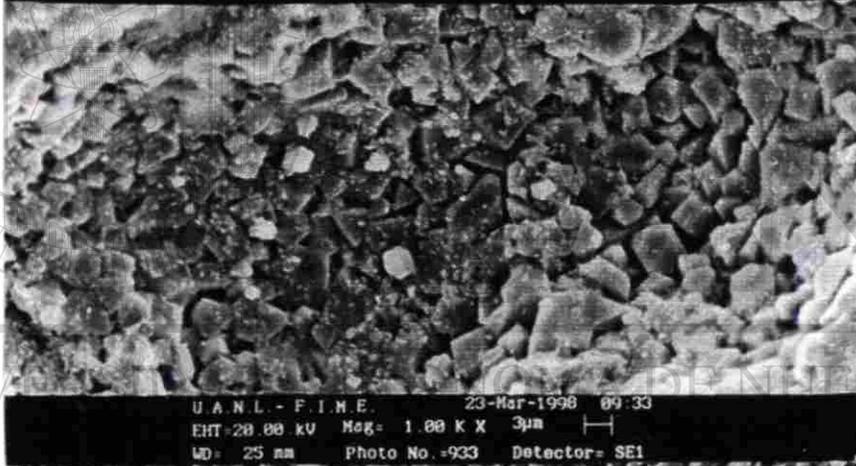
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



a)BC1



b)BC2



c)BC3

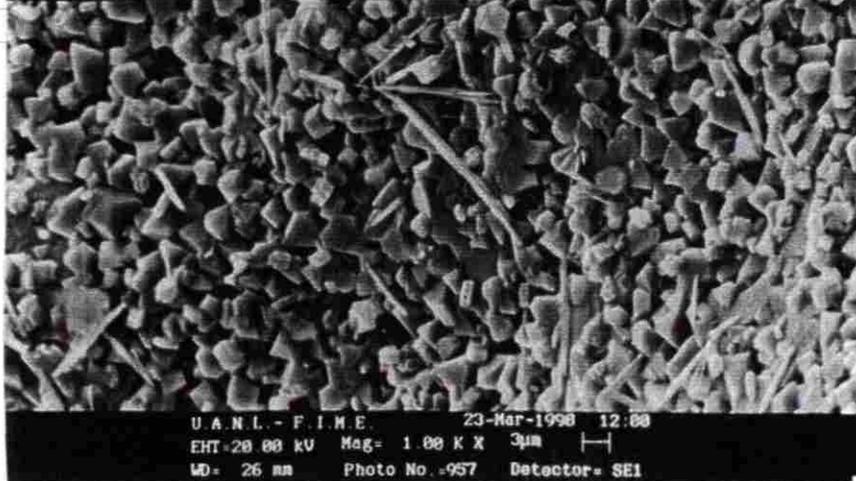


Fig. 6.9 Micrografías de M.E.B. de BC1 (a), BC2 (b) y BC3 (c).

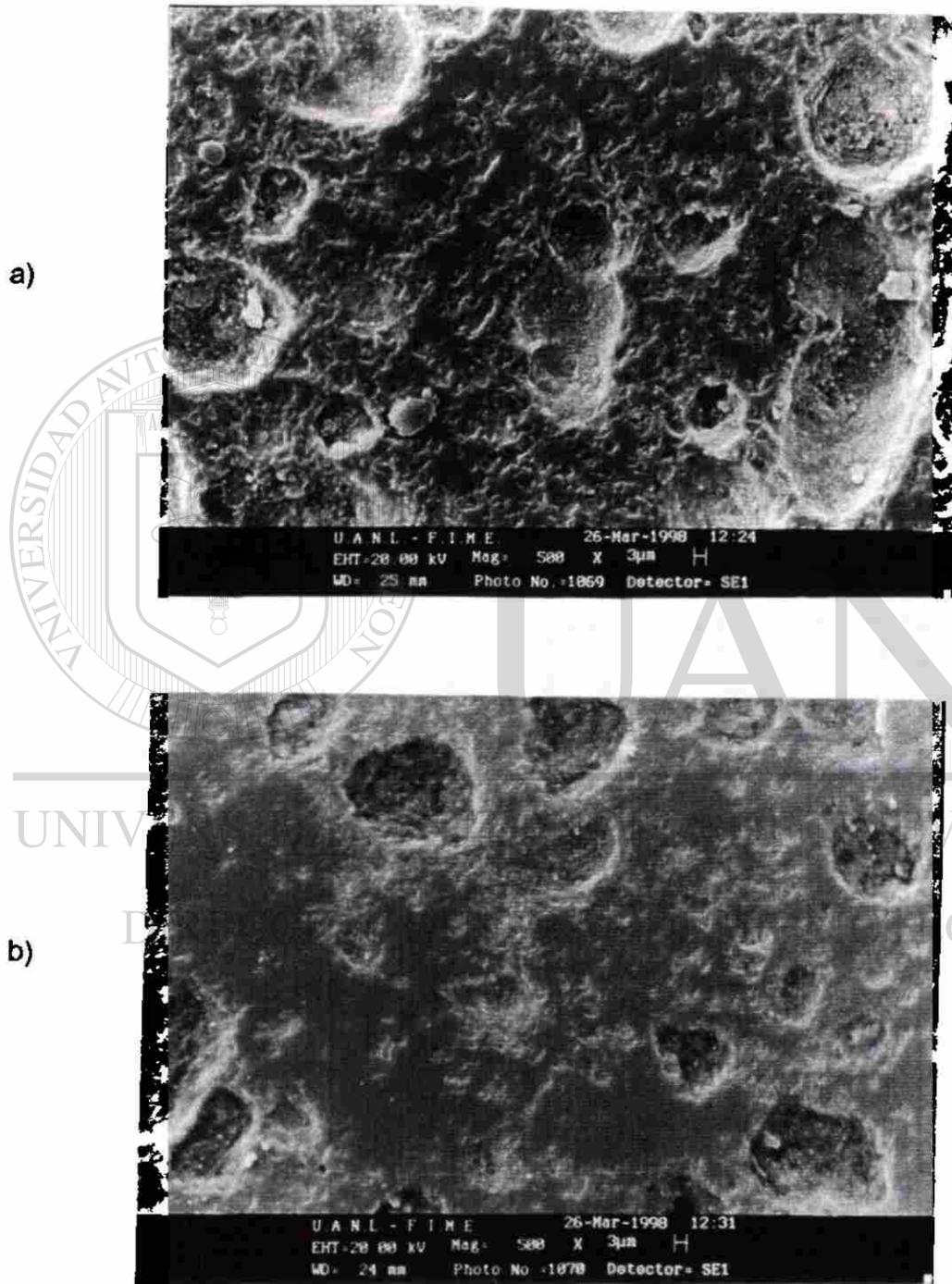


Fig. 6.10 Micrografías de M.E.B. de la muestra BC1, a)centro y b)borde de la muestra.

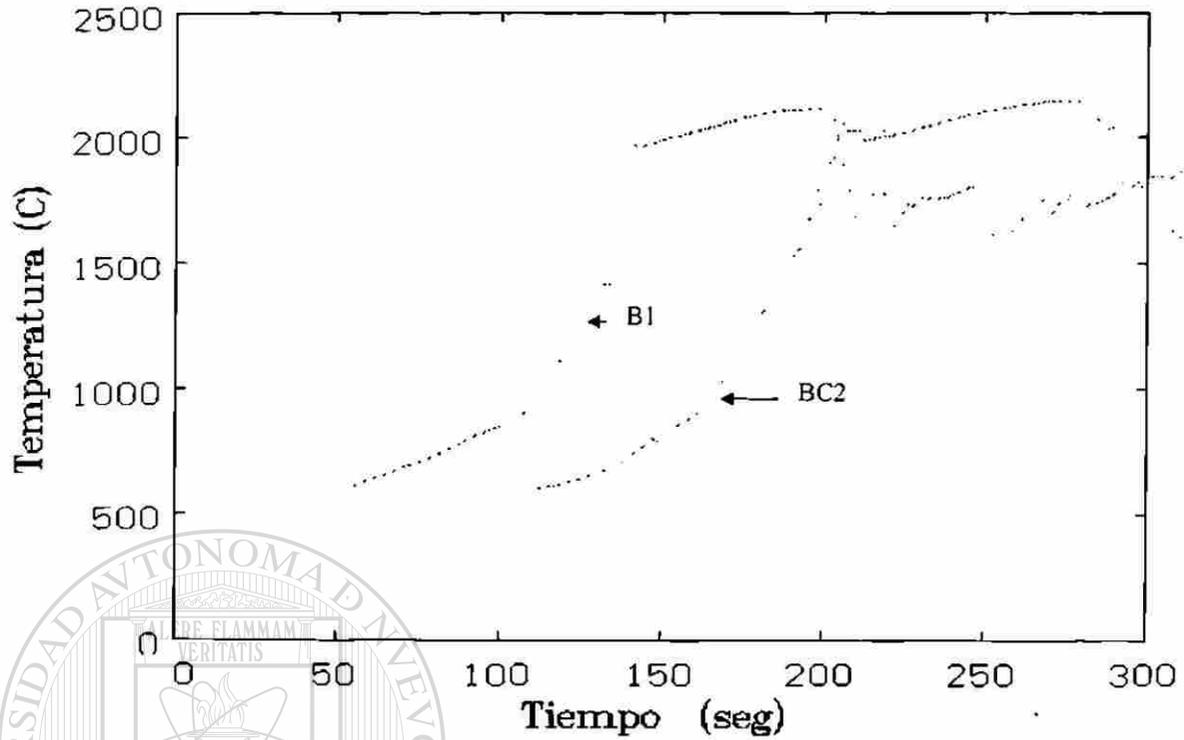


Fig. 6.11 Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y BC2

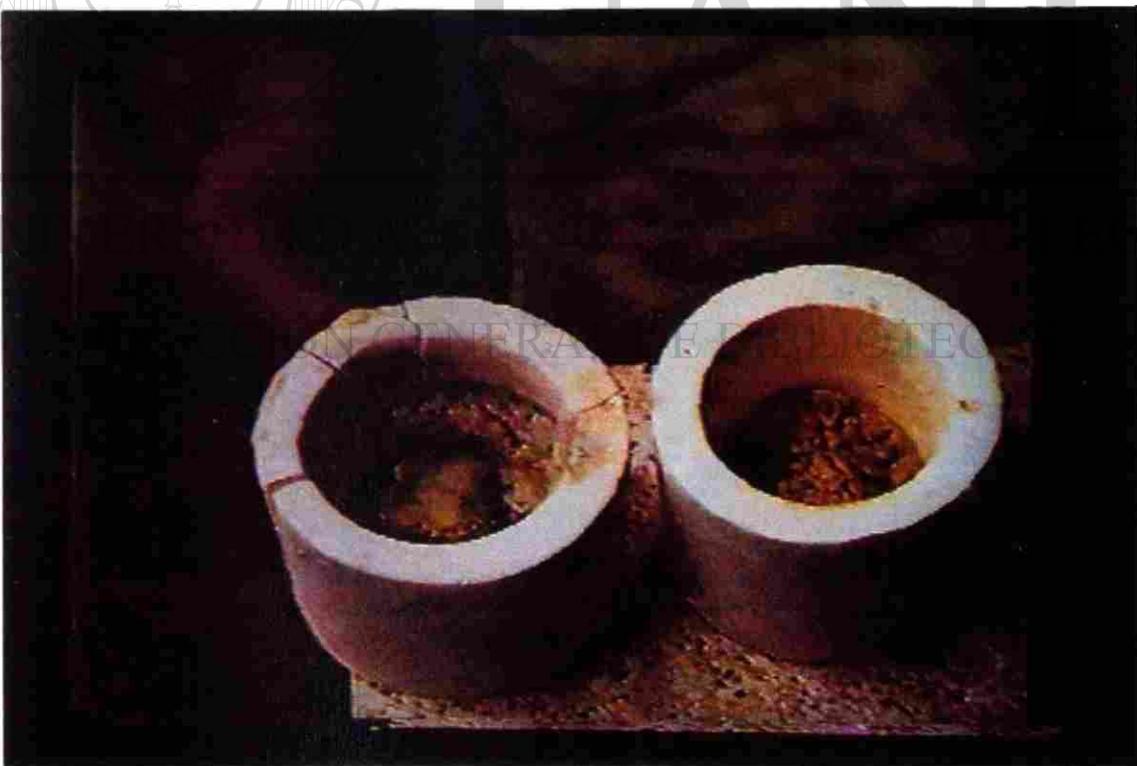


Fig. 6.12 Fotografía de dos muestras de $BaTiO_3$ procesadas con microondas.

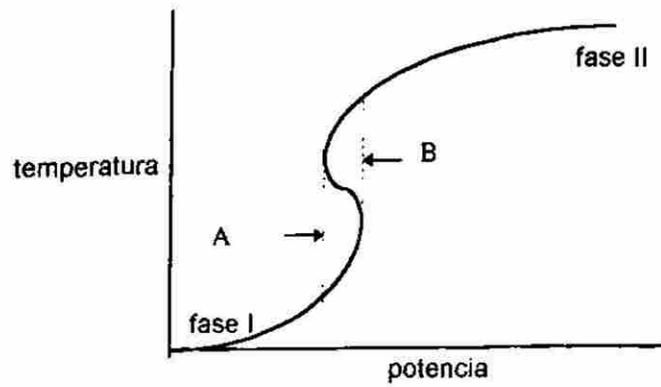


Figura 6.13 Gráfico de potencia contra temperatura tipo s.

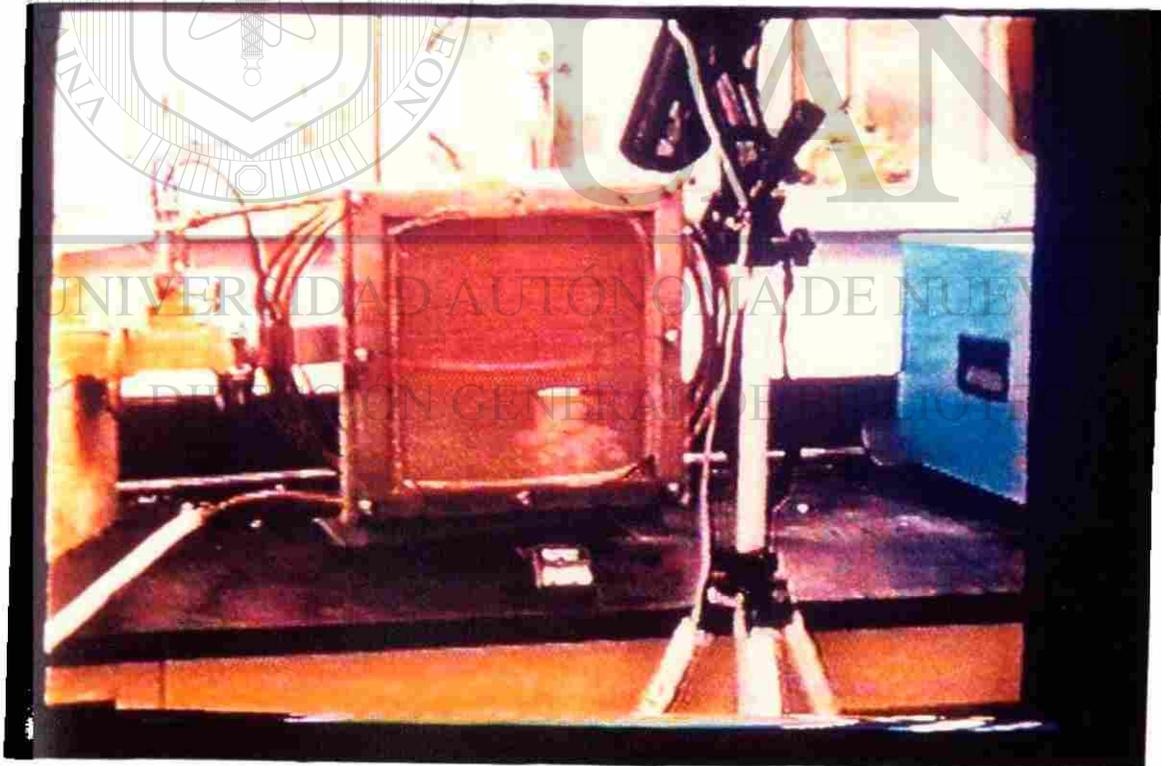


Fig. 6.14-a Fotografía de un experimento donde se muestra la cavidad y la colocación del crisol.

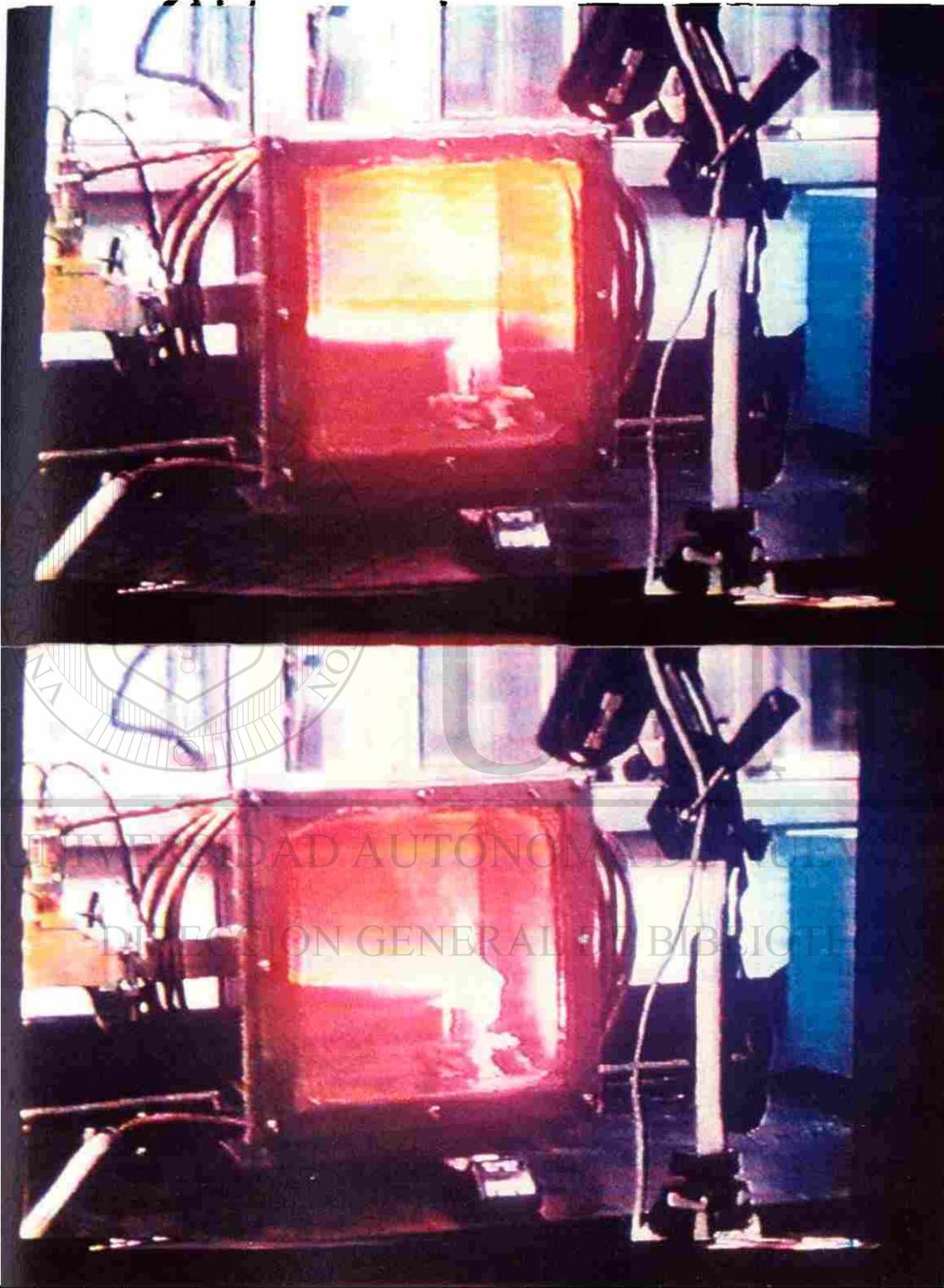


Fig. 6.14-b Secuencia de fotografías de un experimento donde se muestra la formación de una flama.

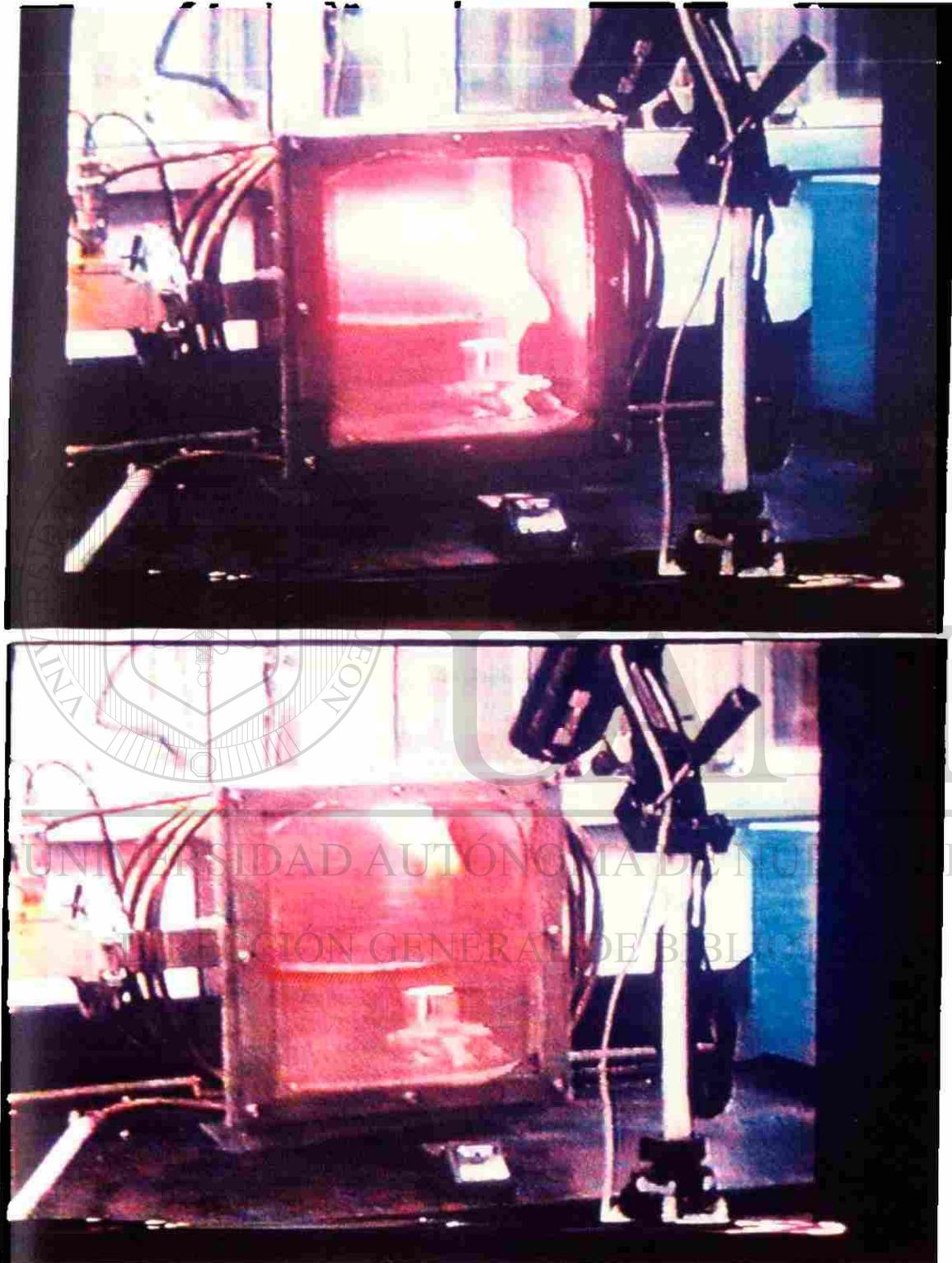


Fig. 6.14-c Secuencia de fotografías de un experimento donde la flama se extiende y se separa del crisol.

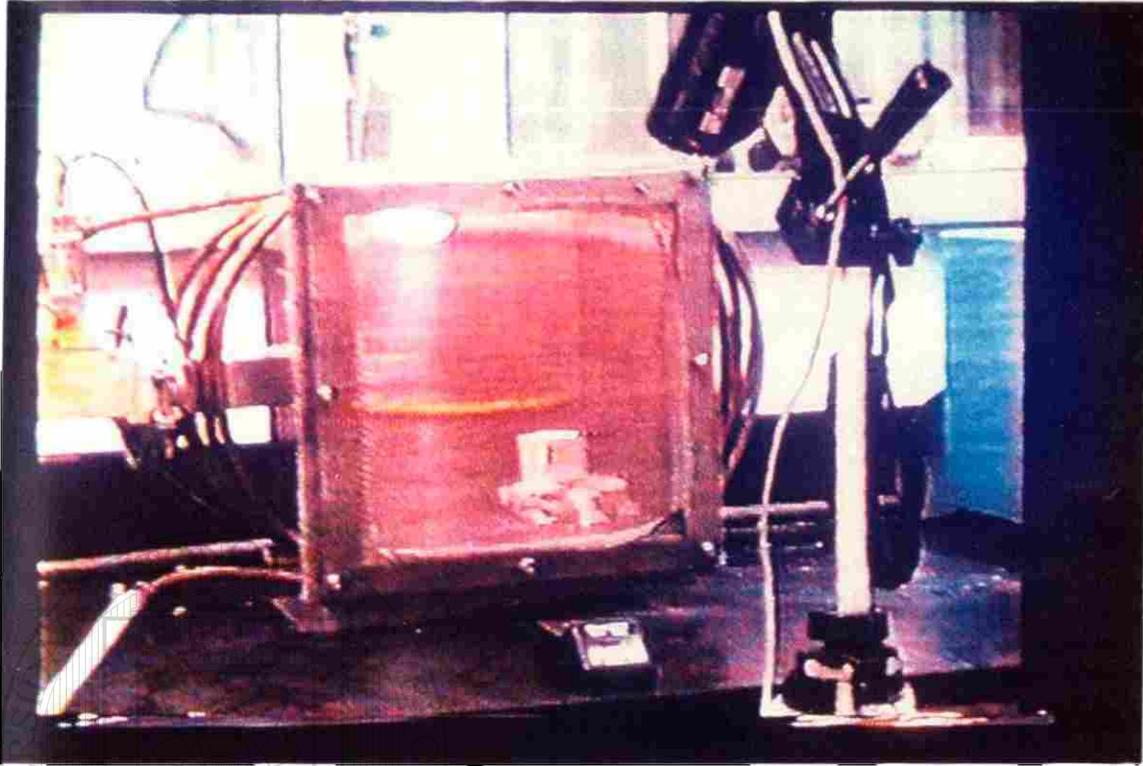


Fig. 6.14-d Fotografía de un experimento donde se muestra una nube "ionizada" en el techo de la cavidad.

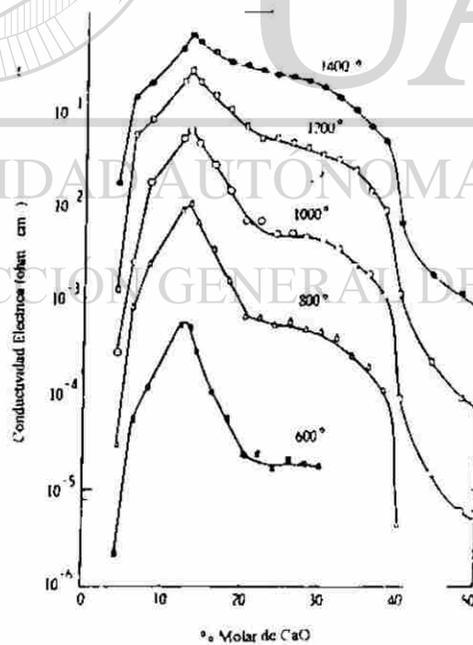


Fig. 6.15 Datos isotérmicos de conductividad-composición para el sistema ZrO₂-CaZrO₃ [40]

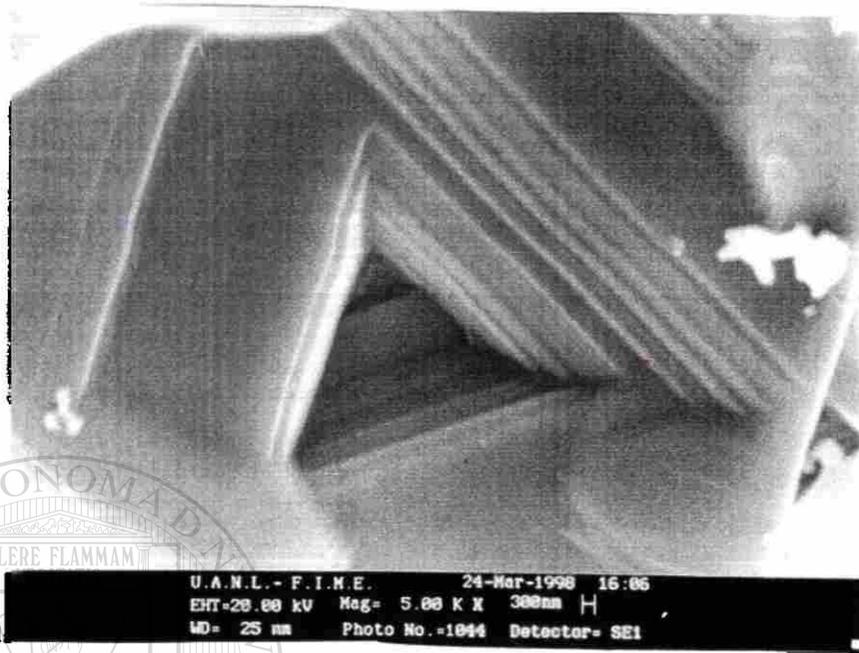


Fig. 6.16 Micrografía de una muestra de espinel $ZnAl_2O_4$ procesado en microondas donde se observa la formación en capas de los granos.

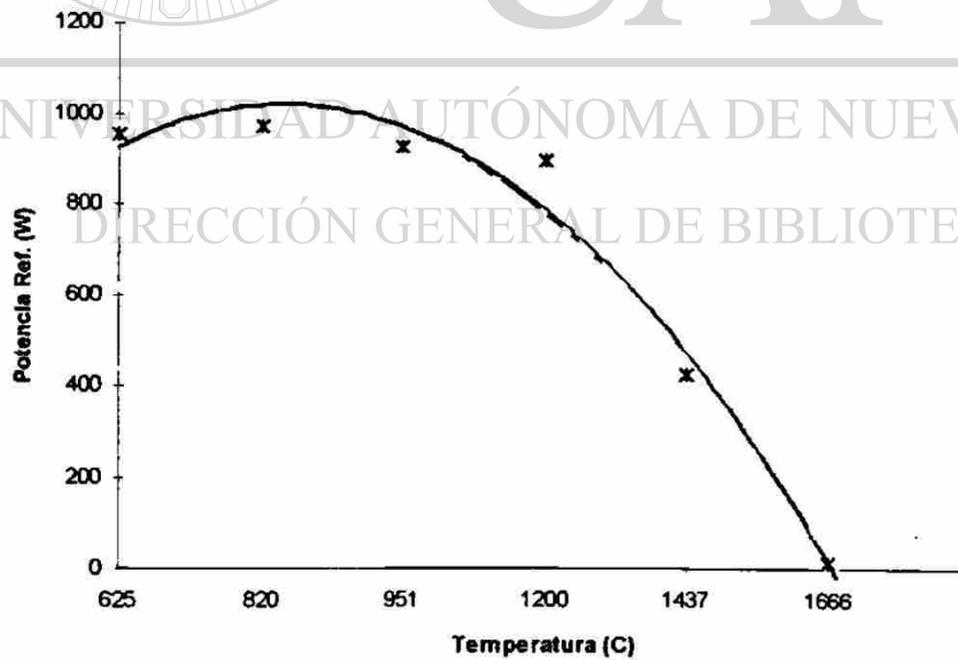


Fig. 6.17 Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la prueba Z7.

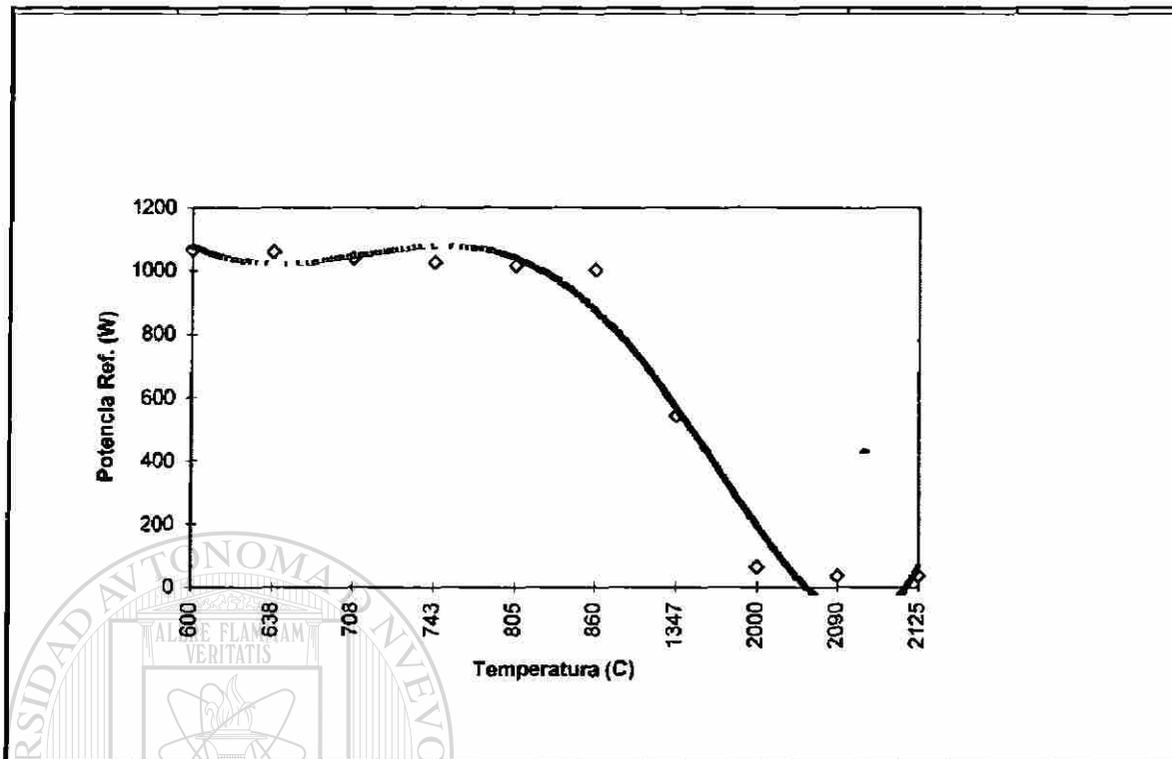


Fig. 6.18 Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la pruebas B1.

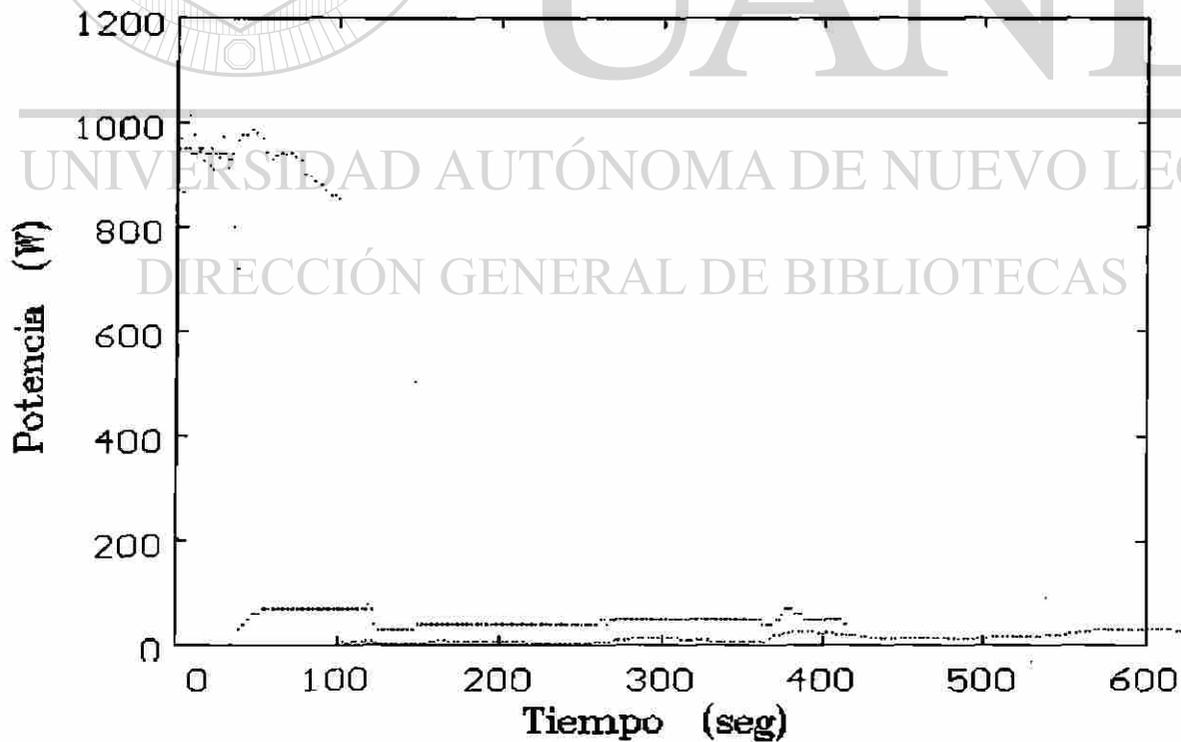


Fig. 6.19 Gráficos de potencia reflejada de pruebas para obtener CaZrO_3 (A) y BaTiO_3 (B).

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

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

- La energía de microondas resultó efectiva en la obtención de los materiales cerámicos CaZrO_3 y MgAl_2O_4 con características microestructurales semejantes a los materiales electrofundidos.
- En las pruebas de obtención de CaZrO_3 El parámetro de compactación fue indiferente respecto a la temperatura máxima obtenida.
- En las pruebas de obtención de CaZrO_3 el nivel de potencia de 1500 W es suficiente para lograr la reacción.
- Se determina que la variable más importante, bajo las condiciones de este estudio, en el procesamiento de CaZrO_3 es la potencia utilizada.
- La utilización de reactivos tipo carbonatos ocasiona la generación de porosidades relativamente grandes debido al escape de CO en la fase inicial de sinterización.

- En las pruebas de obtención de $MgAl_2O_4$ el parámetro de compactación influyó de manera significativa en el proceso de reacción debido a los gradientes de presión generados en las muestras por la técnica de compactación utilizada.
- En las pruebas de obtención de $MgAl_2O_4$ con CaO la rapidez de calentamiento provocó la formación de microestructuras tipo espinas.
- Los análisis mediante M.E.B. en las pruebas de obtención de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ demostraron la influencia de la cantidad de área superficial expuesta al campo de microondas para un mayor calentamiento en materiales poco absorbedores de microondas.
- Es importante el estudio de la formación de segundas fases, ya que éstas pueden ser propiciadoras, generadoras o inhibidoras del calentamiento efectivo y, por ende, del grado de reacción final en el procesamiento de materiales cerámicos con microondas.
- Se sugiere que el aumento en conductividad sea el mecanismo de calentamiento por microondas de los materiales cerámicos aquí tratados.
- Se comparó el procesamiento de dos materiales con estructuras cristalinas similares a las tratadas aquí: titanato de calcio y espinel alúmina-cinc, y se confirma que las diferencias, en cuanto a tiempos de reacción, están en función de las características propias de los elementos en cuestión.

7.2 Recomendaciones

Así mismo, la experiencia adquirida en el desarrollo del presente trabajo permiten sugerir líneas de acción en la mejora de resultados así como el establecimiento de rutas de investigación, las cuales se mencionan a continuación.

En el manejo de estos mismos procesos bajo atmósferas inertes se esperarían mejores resultados, en cuanto a sinterabilidad, ya que esto conlleva a una completa eliminación de porosidad.

La utilización de una cavidad cilíndrica permitiría una mayor homogeneización del establecimiento de los campos electromagnéticos permitiendo esto un mayor control en pérdidas en las paredes de la cavidad.

Existen materiales en la industria de los cerámicos con costos de producción muy altos debido a las altas temperaturas de formación como lo son: el SiC y el NB, así como los cerámicos PbTiO_3 aleado con el CaZrO_3 utilizados en la industria electrónica, el desarrollo de estos materiales es viable con el uso de energía de microondas y, para la sinterización de formas de mayor peso, es necesario el estudio de las relaciones con el grado de porosidad más que el tamaño de masa.

APENDICE A.-

Determinación del Campo Eléctrico y Magnético dentro de la guía de onda y análisis físico de la cavidad resonante utilizada en el presente trabajo.

Se supone que el magnetrón genera ondas planas, monocromáticas de la forma:

$$\vec{E} = iE_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t)$$

donde E_0 es una constante entonces de acuerdo a: $\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, tenemos que:

$$\text{rot}\vec{E} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) & E_0 \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) & 0 \end{vmatrix}$$

$$= i \left[-\frac{\partial}{\partial z} E_0 \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] - j \left[-\frac{\partial}{\partial z} E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] + k(0 - 0)$$

$$= i \left[-\left[+\sqrt{\epsilon\mu} E_0 \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] \right] - j \left[\sqrt{\epsilon\mu} E_0 \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right]$$

$$= -i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) - j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t)$$

$$\Rightarrow \vec{B} = \int \left[i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) \right] dt$$

$$\vec{B} = -i E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \sin \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t) + j E_0 \sqrt{\epsilon\mu} \cos \omega(\sqrt{\epsilon\mu} z - t)$$

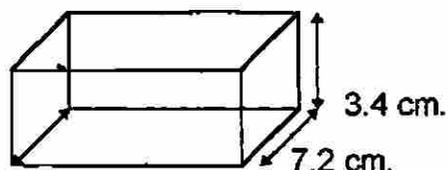
y considerando la densidad de campo instantáneo se tendría que el vector de

Poynting S se representa por $S = \vec{E} \times \vec{H}$,

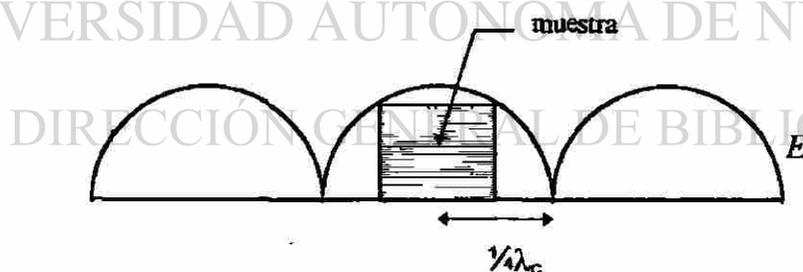
$$\vec{S} = |\epsilon_0 c^2 \vec{E}^2|$$

lo cual al graficar quedaría como se indica en la figura 1-a.

De acuerdo al tipo de guía de onda (WR284) utilizada en este trabajo cuyas dimensiones son las siguientes:



se tendría en el modo fundamental TE_{10} una longitud de onda de corte (λ_c) de 14.4, cm. por lo que llevar ésta a la cavidad cúbica cuyas dimensiones son de 25.4 cm de lado, se tendría un desfase de $1/8$ de λ_c , lo cual no es representativo en el caso estudiado, ya que el tamaño de la muestra abarca un total aproximado de $1/4 \lambda_c$ de acuerdo al siguiente esquema, y nos asegura la colocación de la muestra en un máximo en campo eléctrico ($1/4 \lambda_c$).



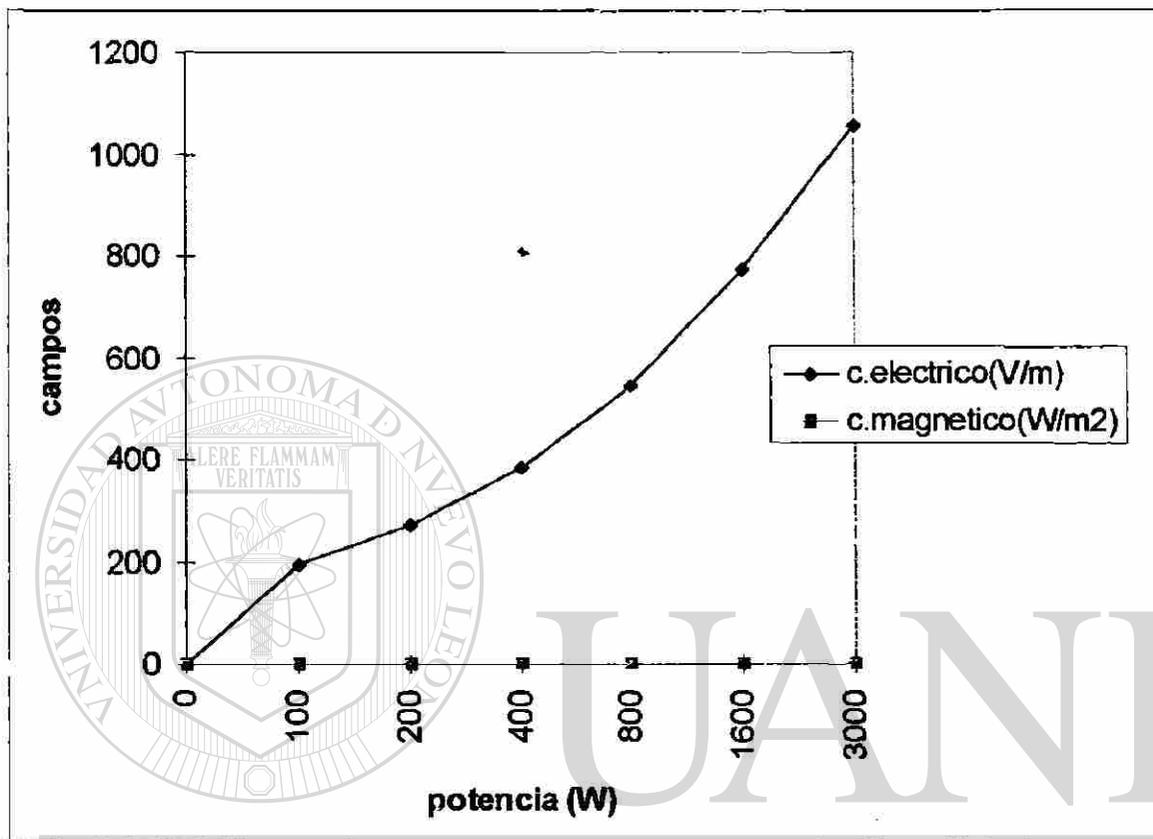


Fig. 1_a Gráfico de la magnitud de los campos eléctricos y magnéticos en función de la potencia aplicada.



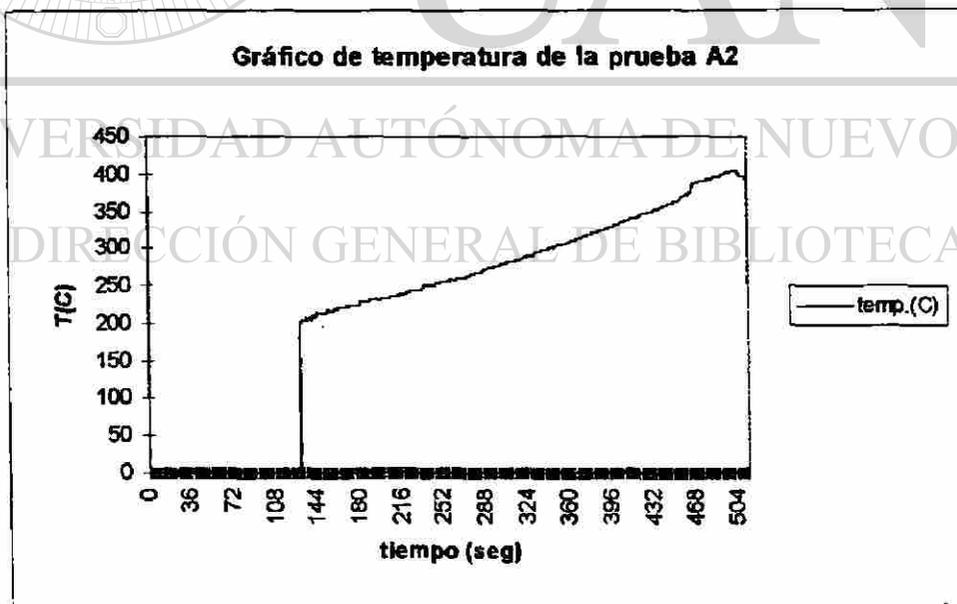
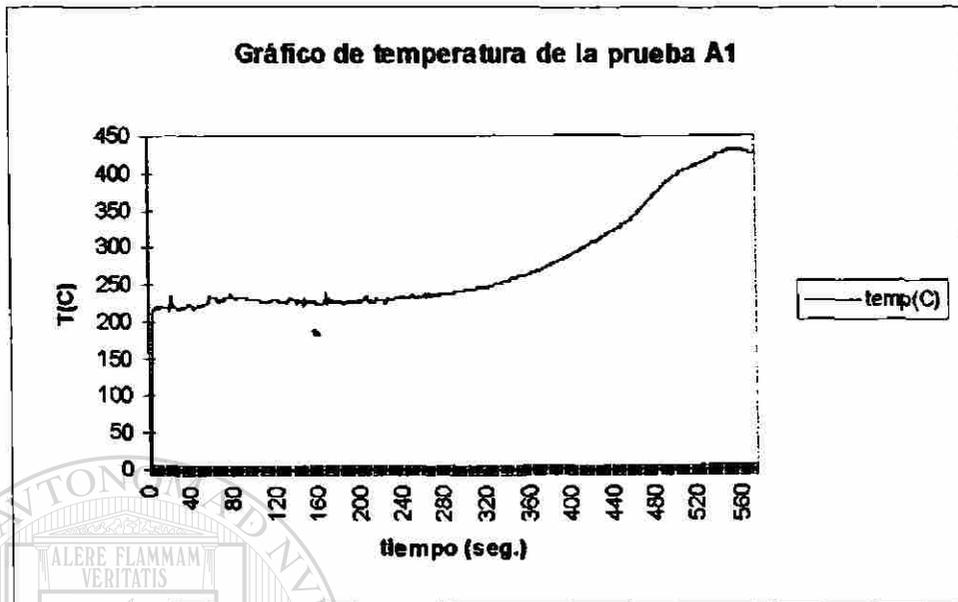
Apéndice B

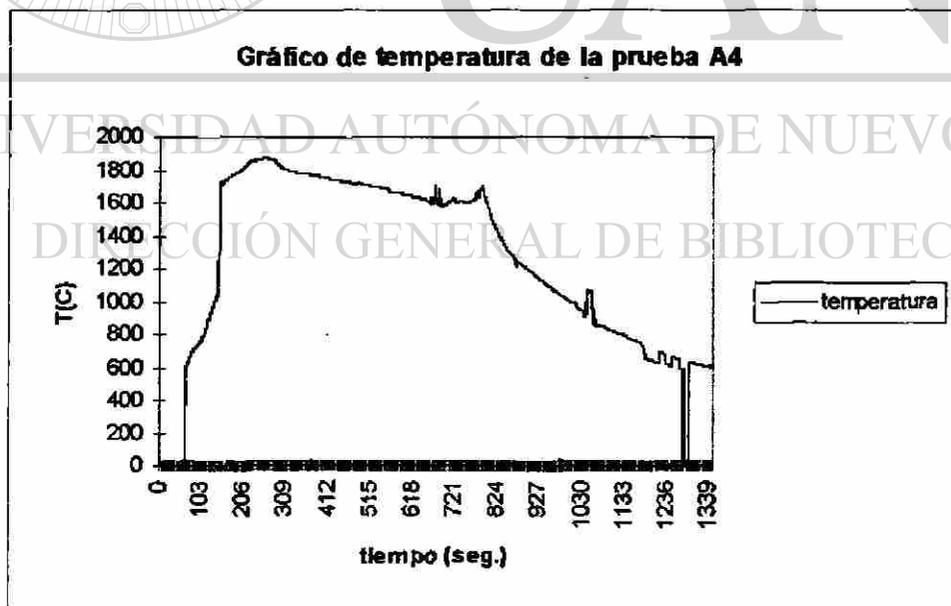
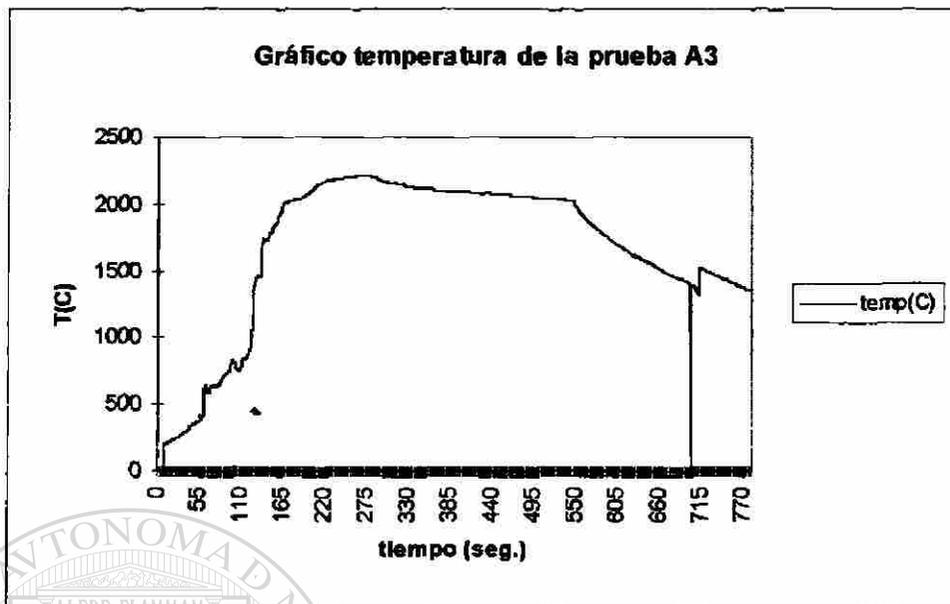
Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de CaZrO_3

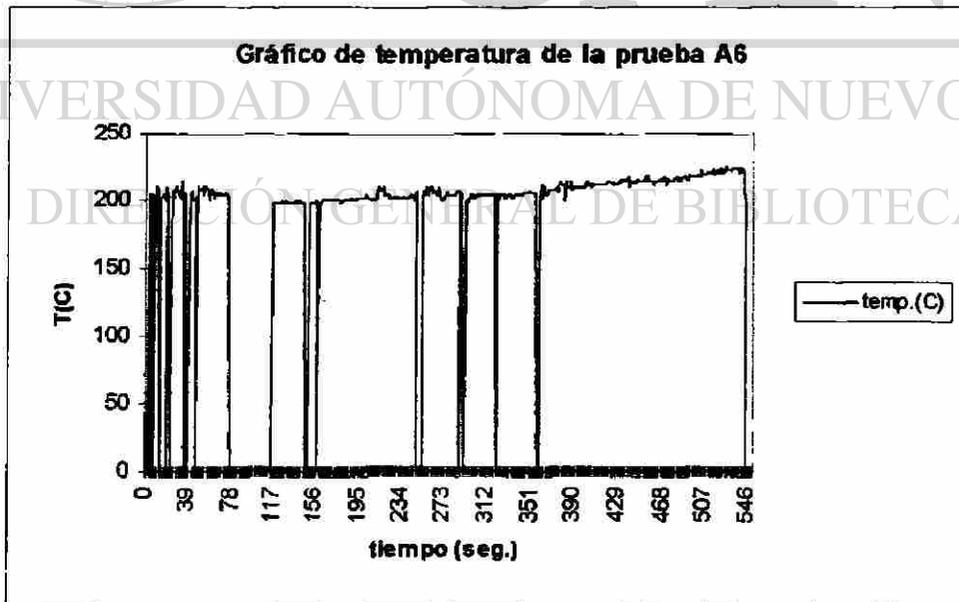
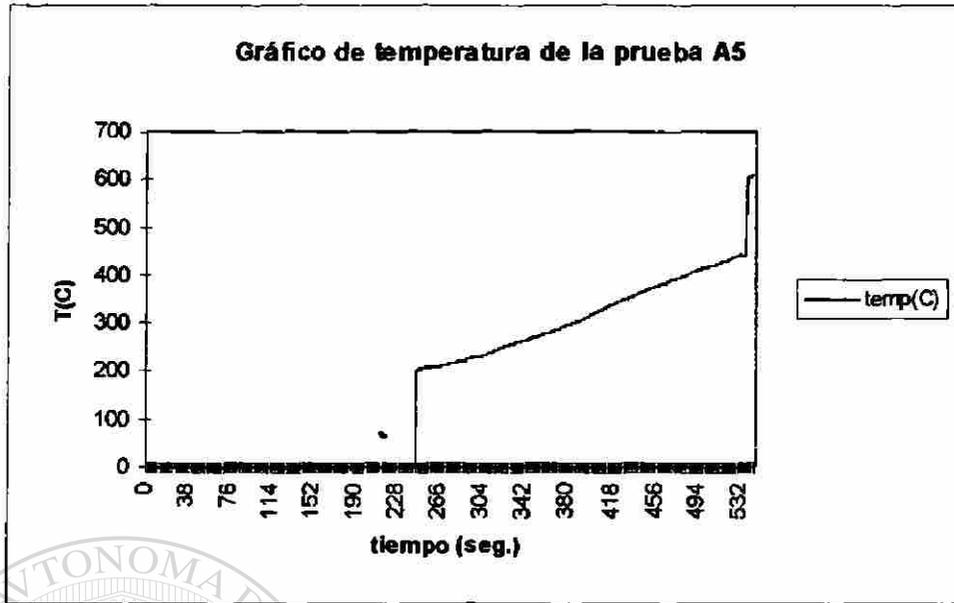
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

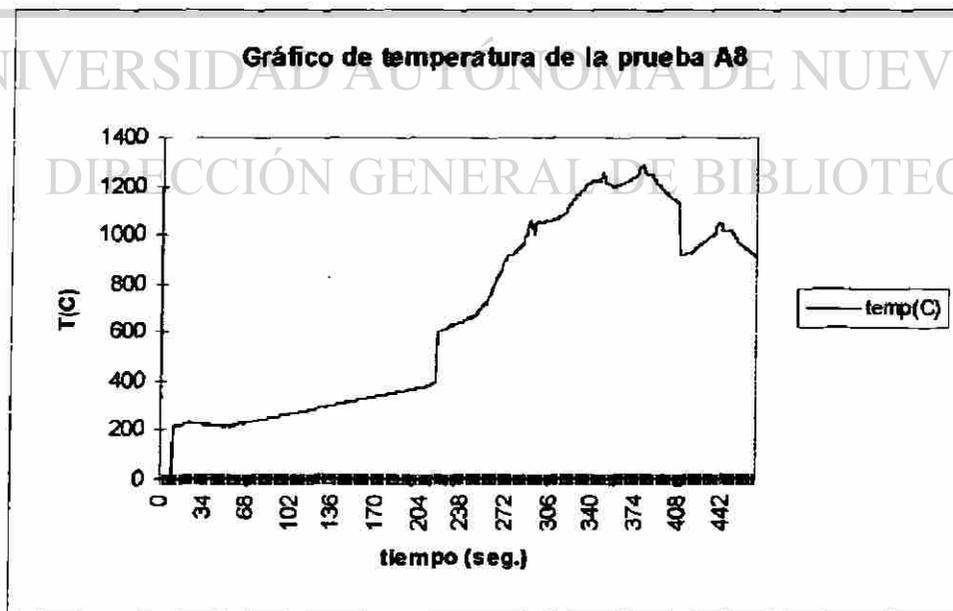
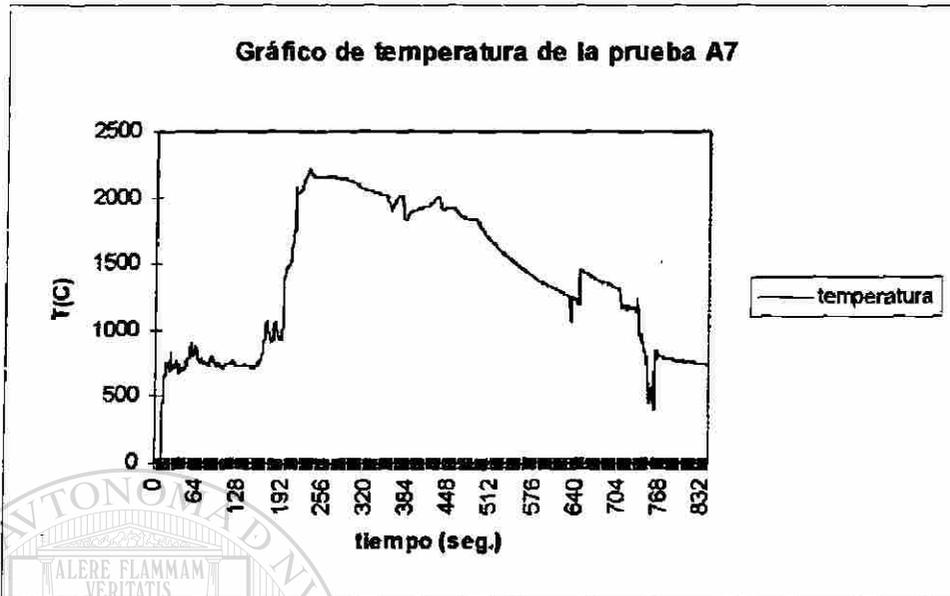
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

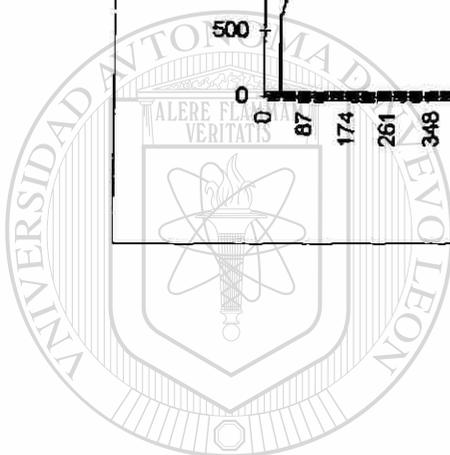
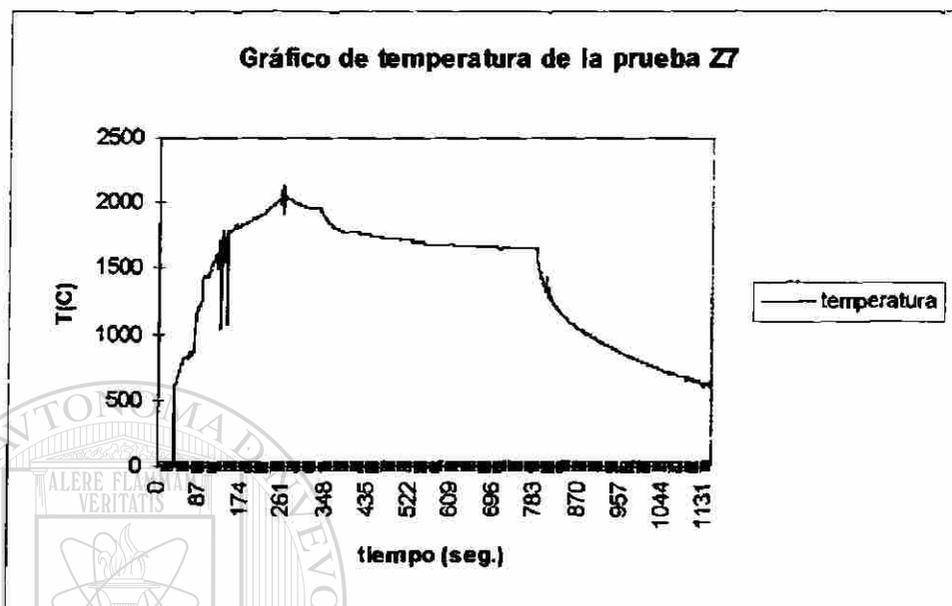












UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



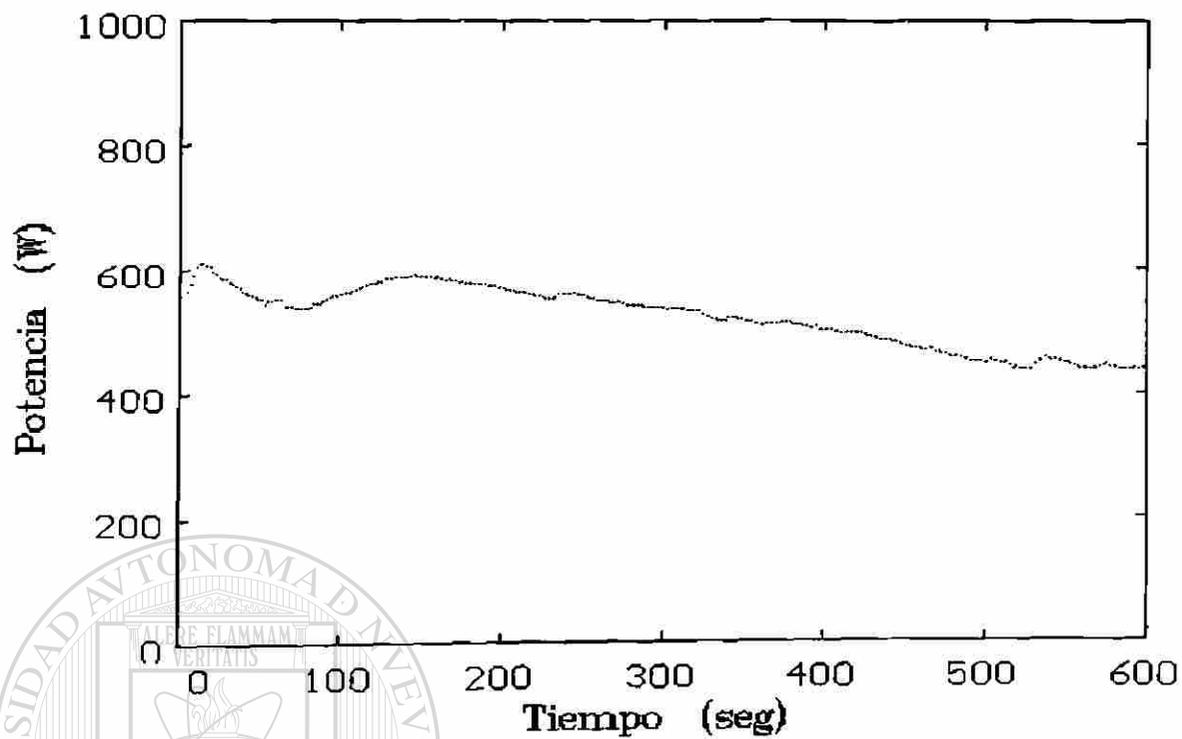


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A1

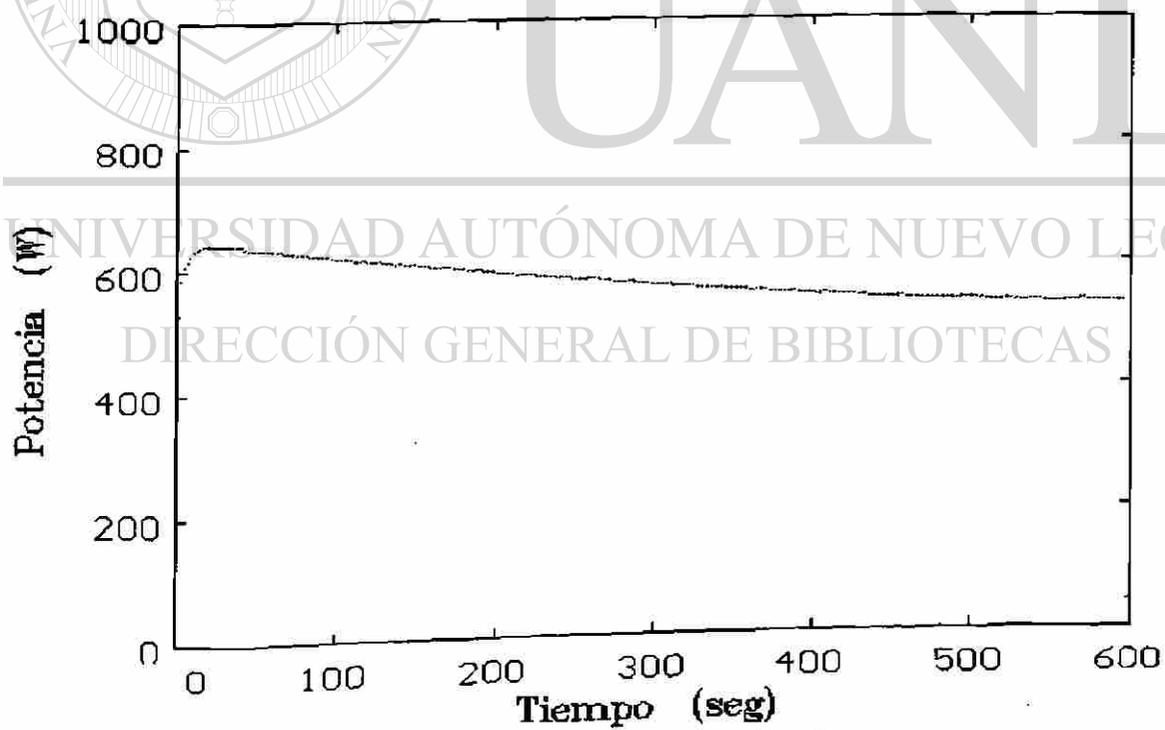


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A2

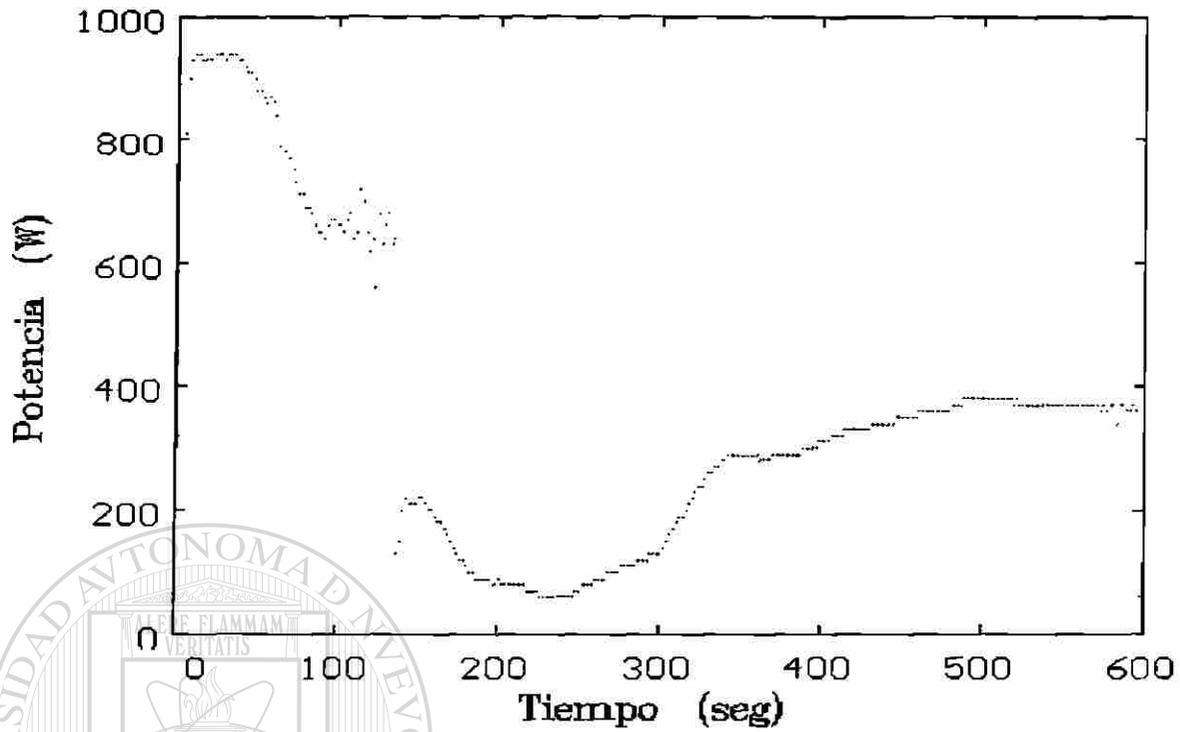


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A3

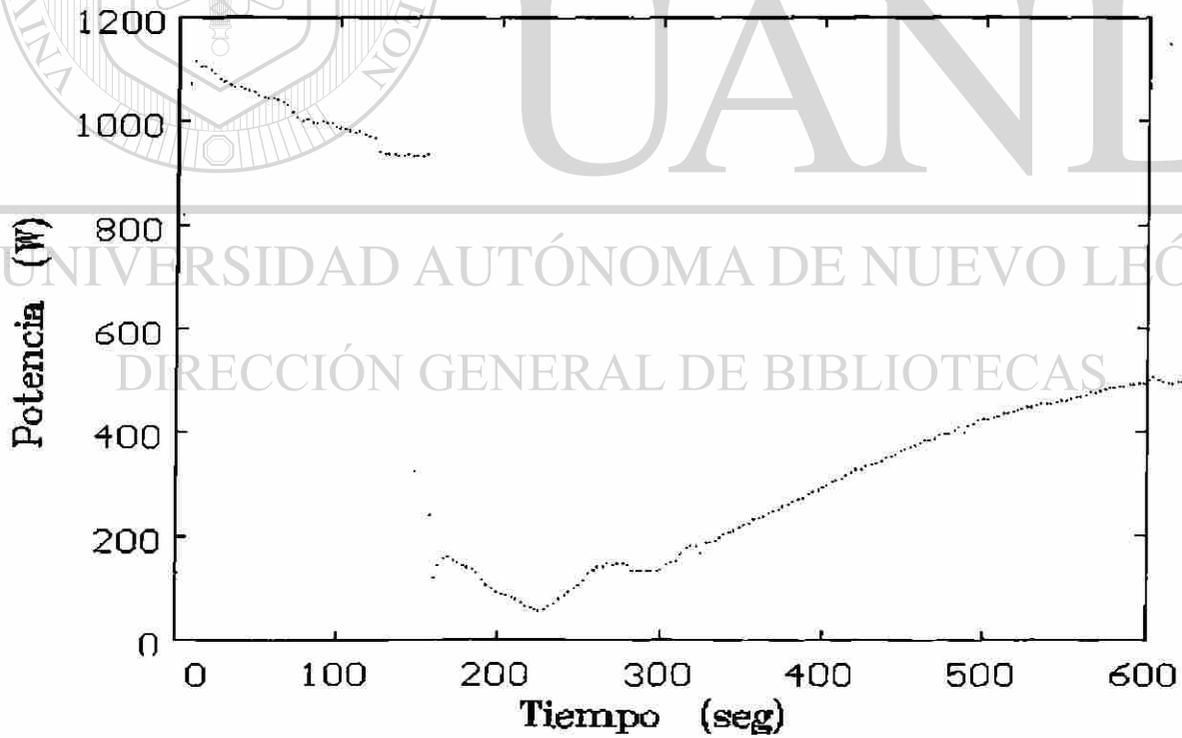


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A4

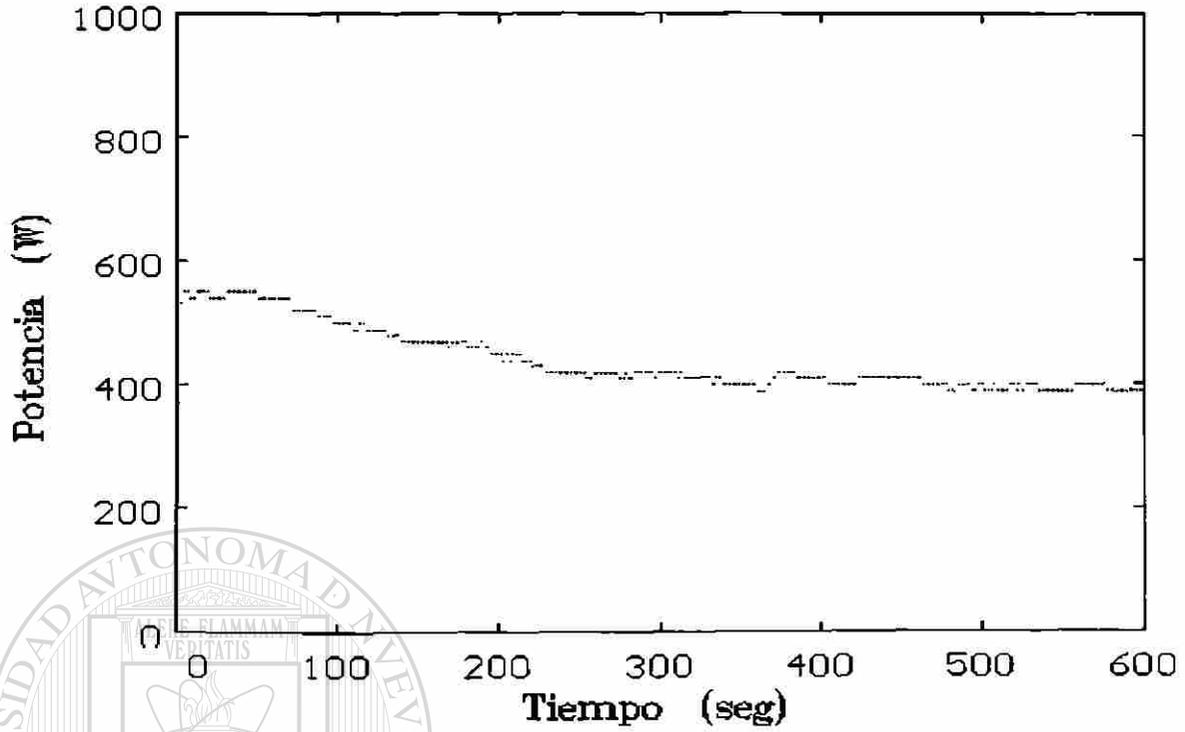


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A5

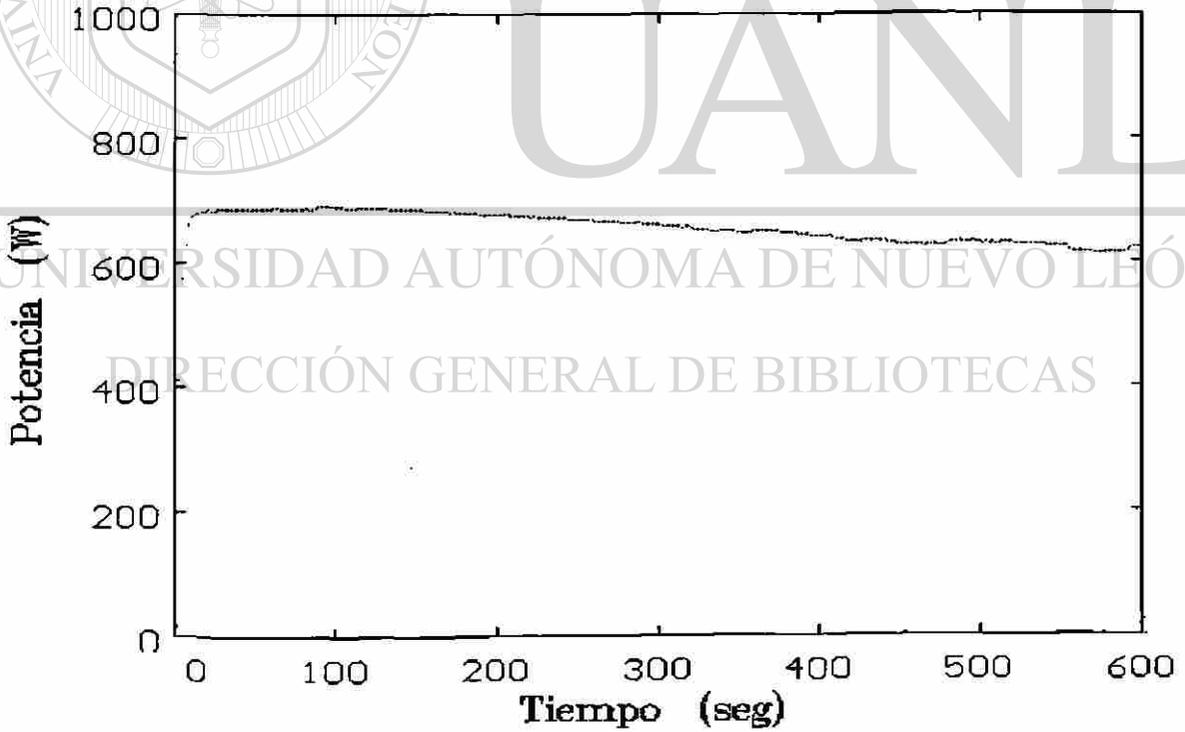


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A6

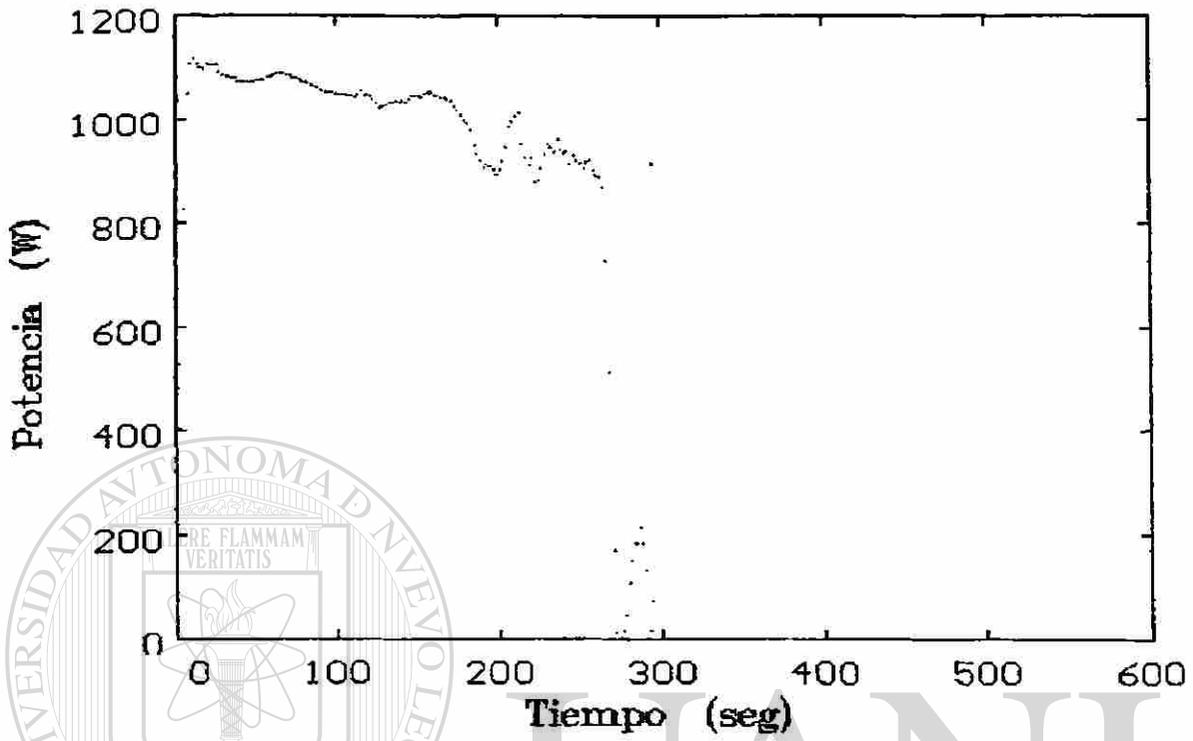


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A7

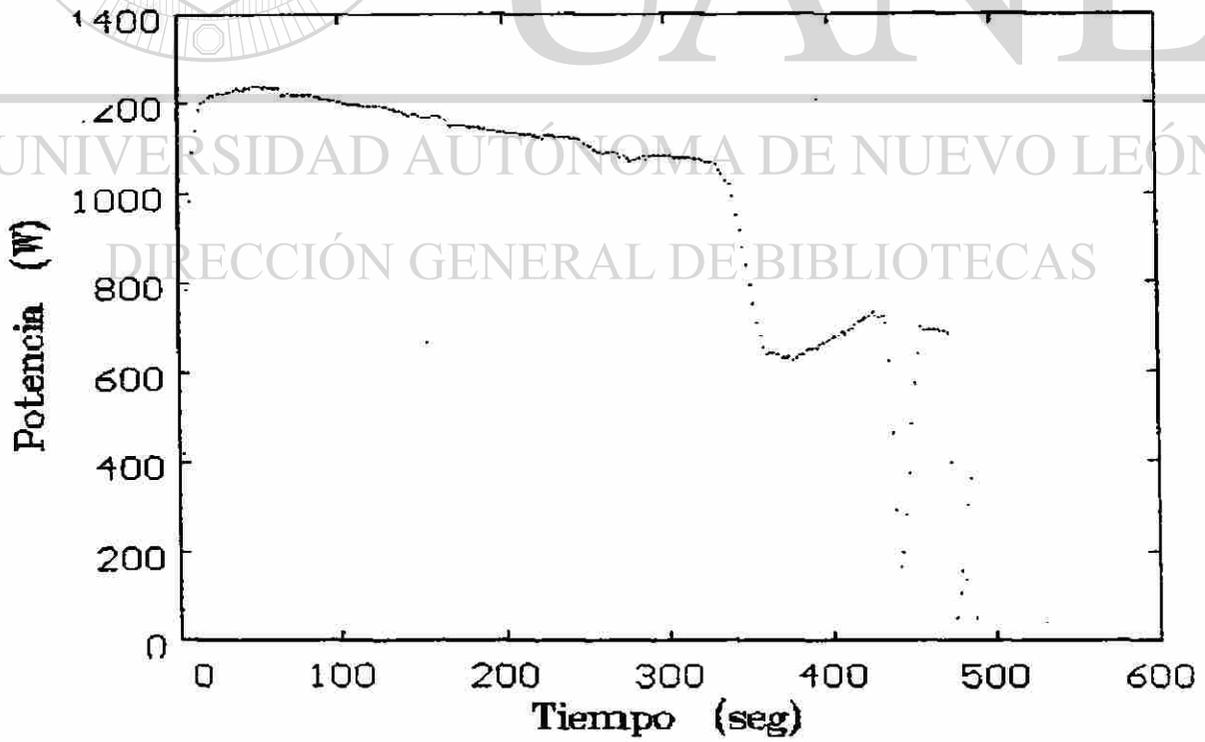


Gráfico de potencia reflejada de la prueba A8

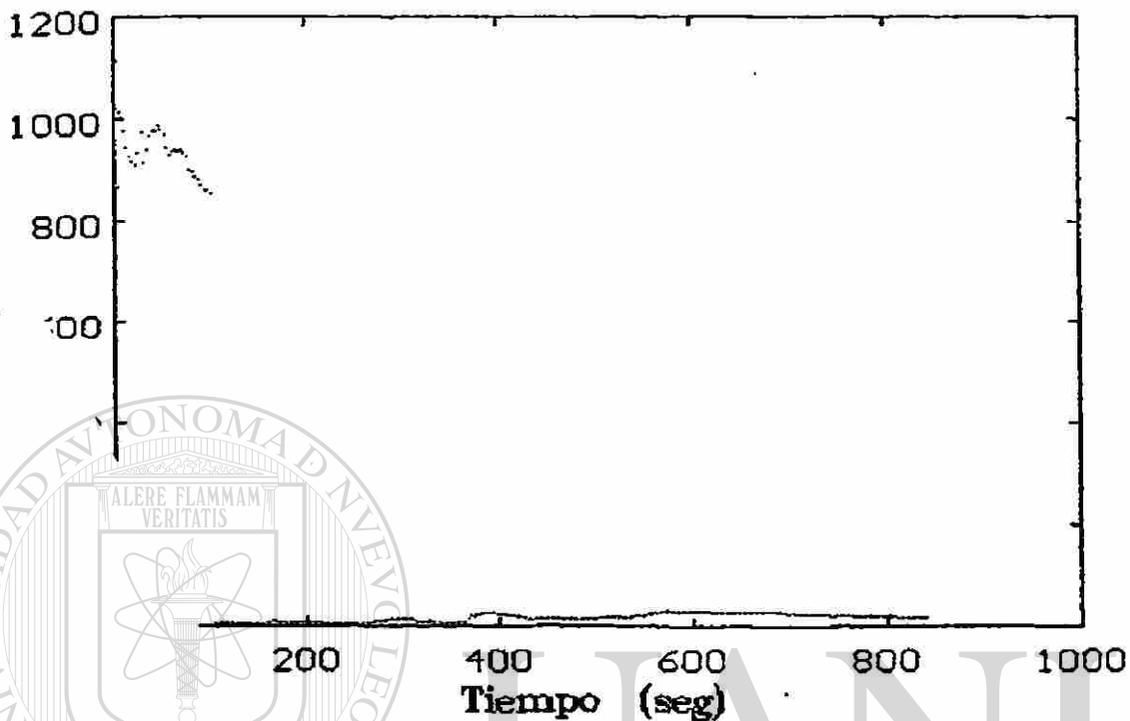
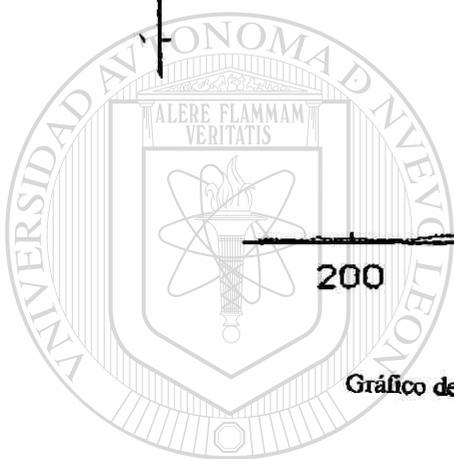


Gráfico de potencia reflejada de la prueba Z7



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





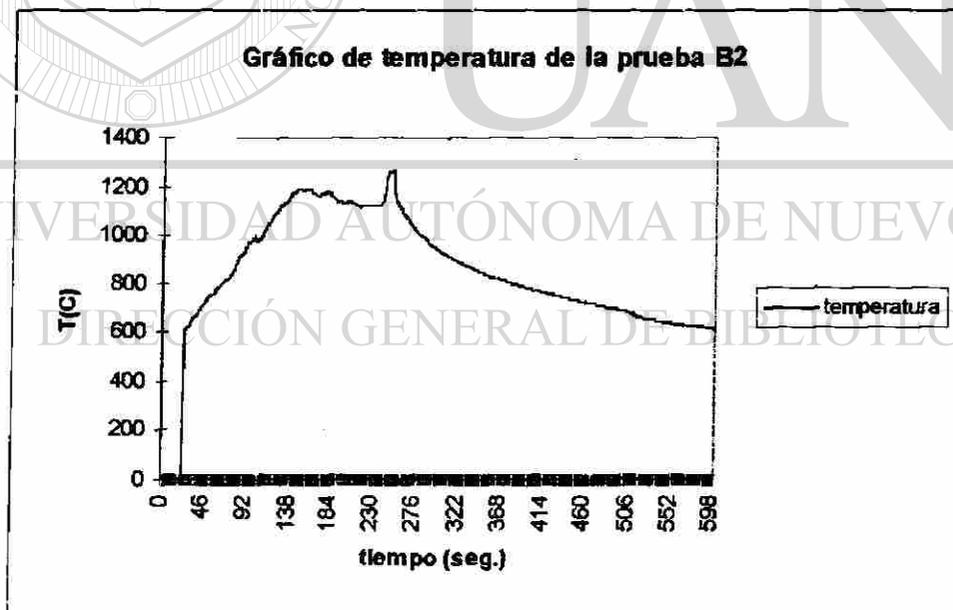
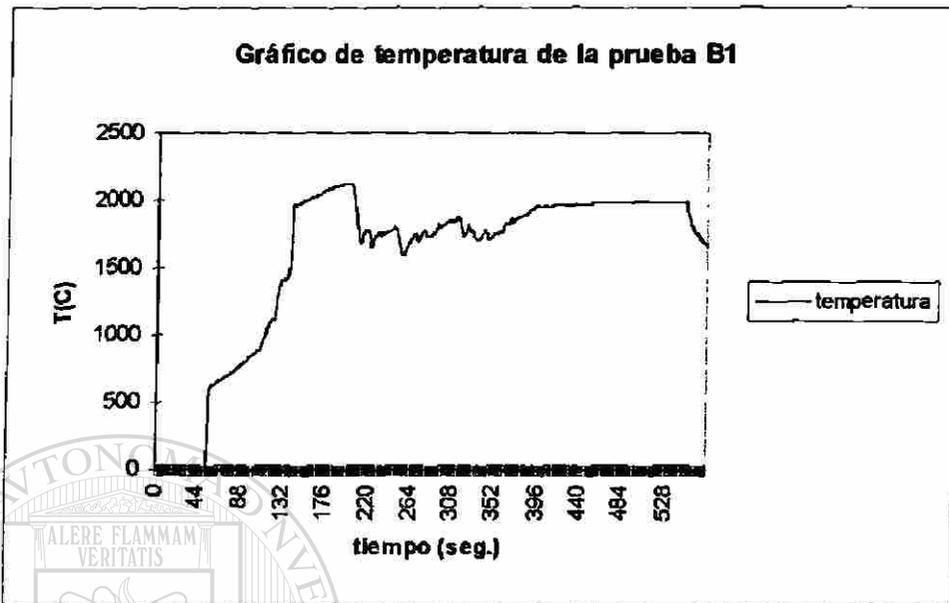
Apéndice C

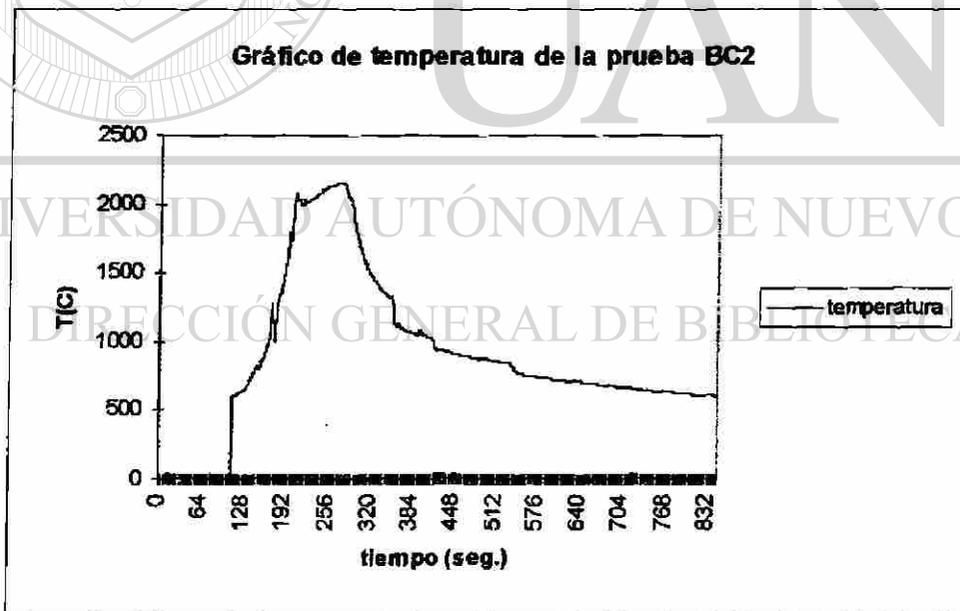
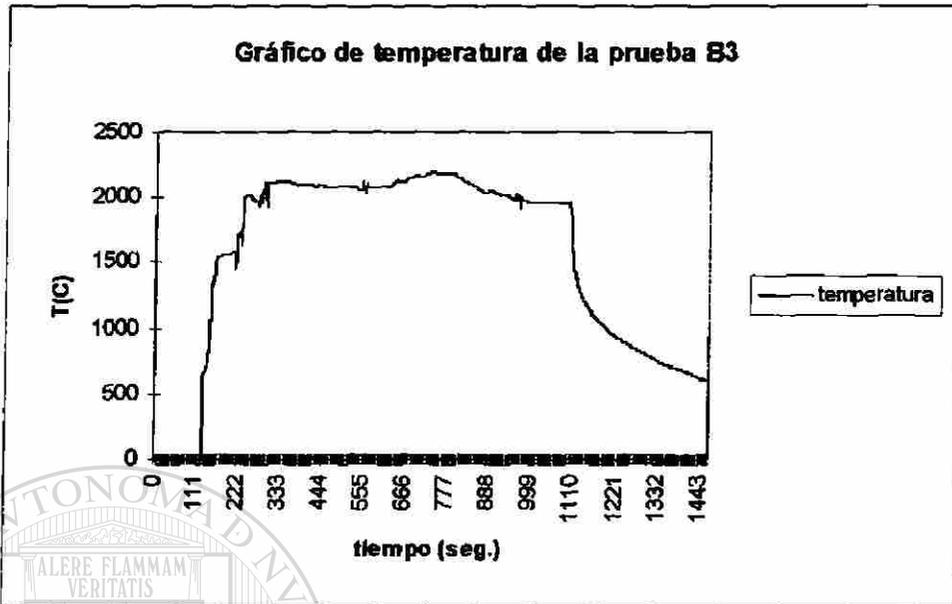
Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de $MgAl_2O_4$

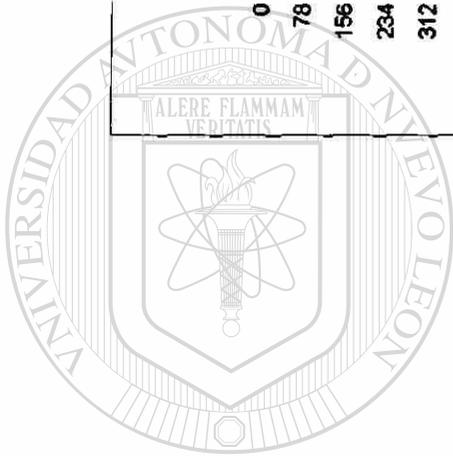
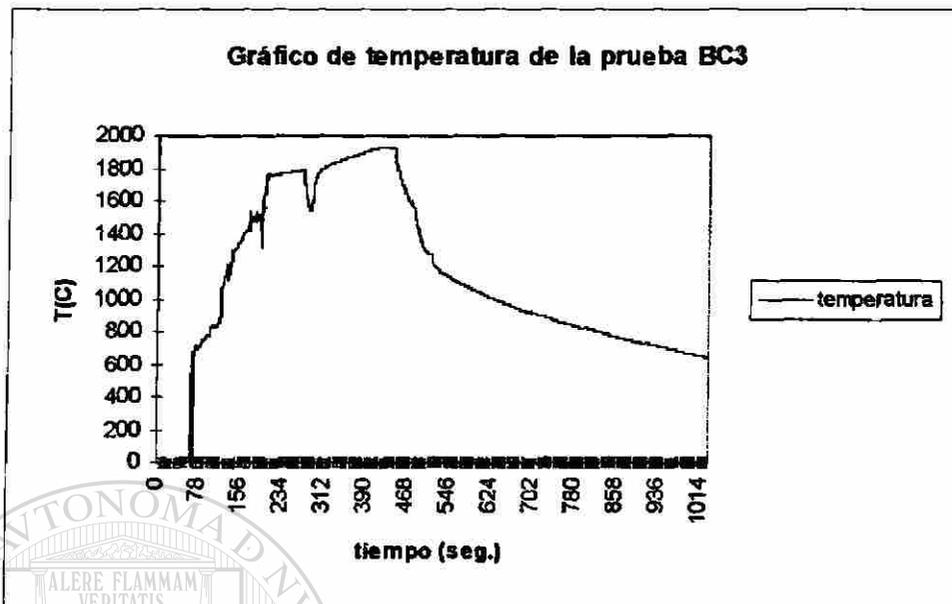
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS









UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



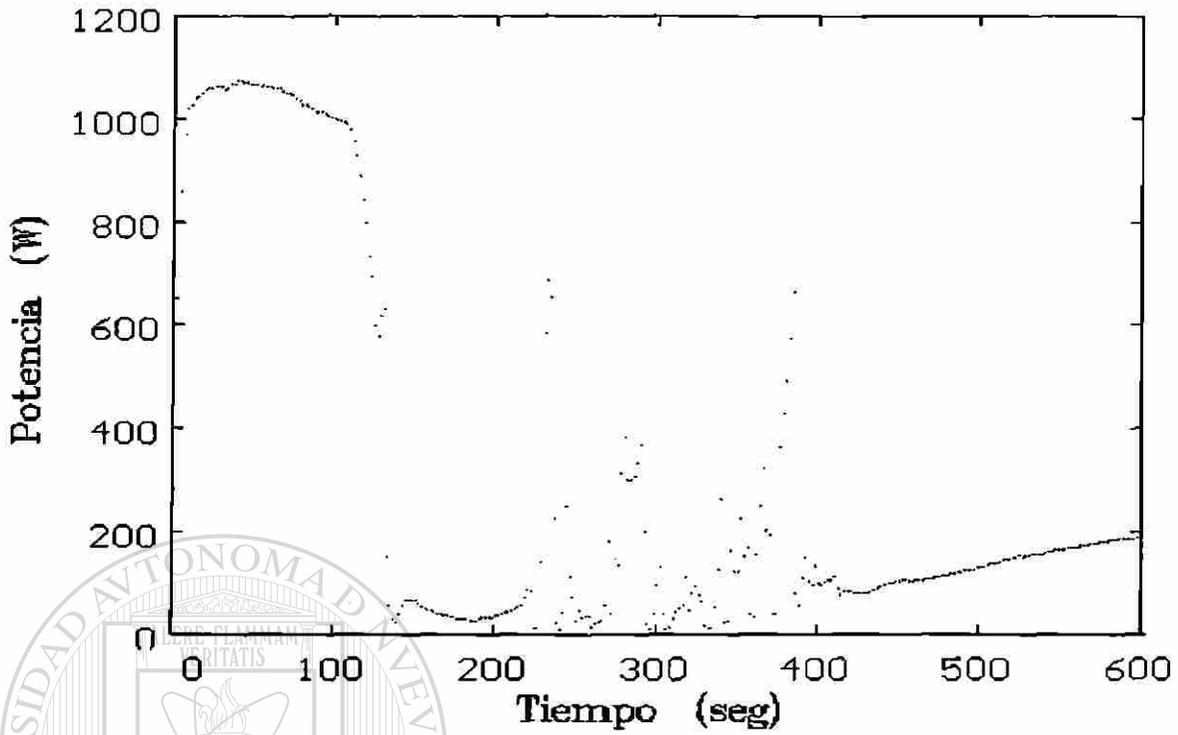


Gráfico de potencia reflejada de la prueba B1

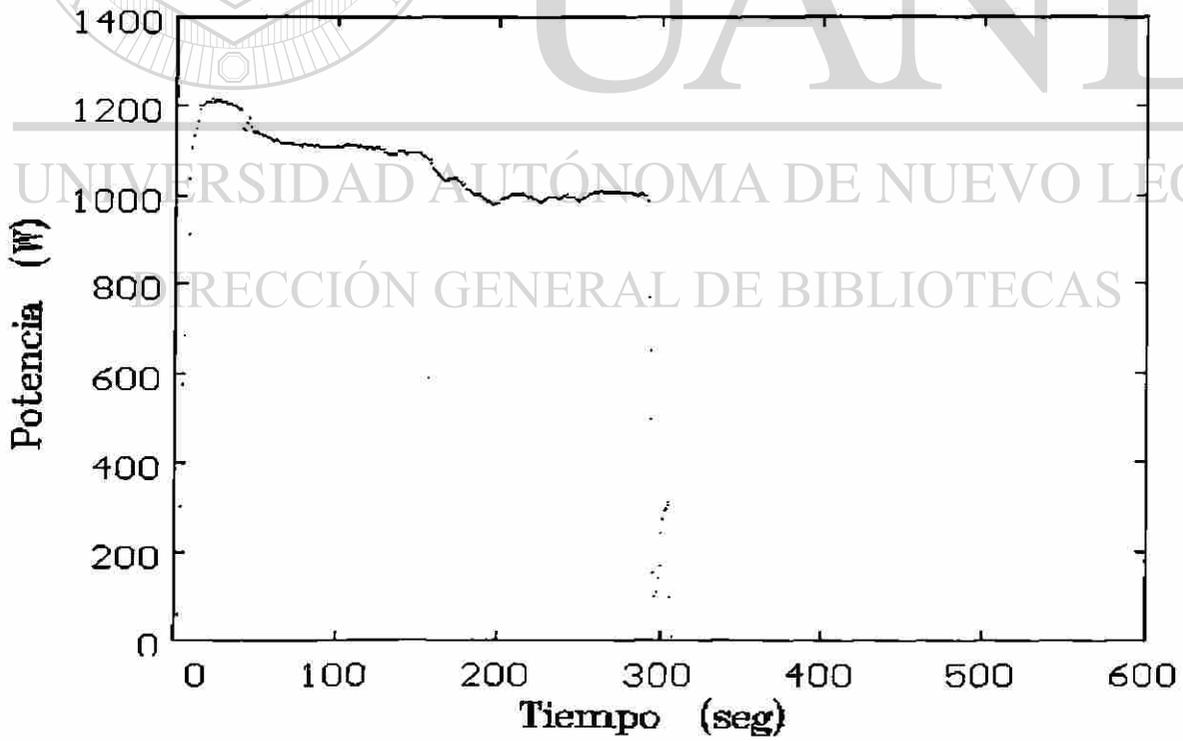


Gráfico de potencia reflejada de la prueba B2

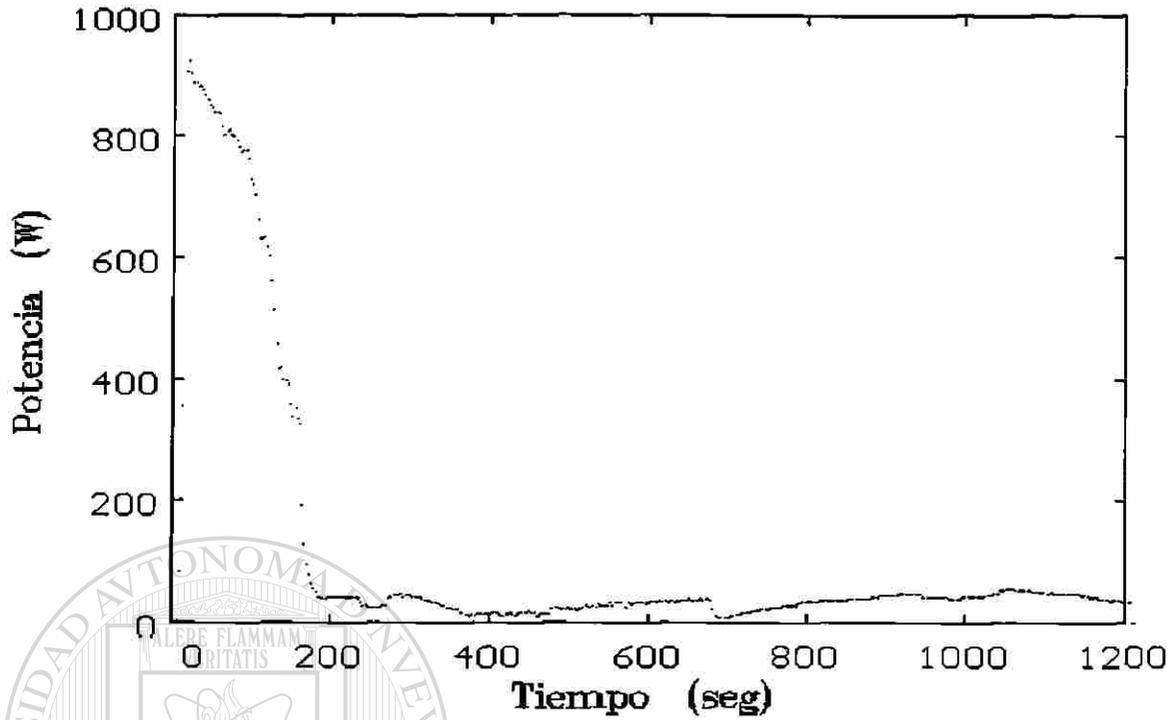


Gráfico de potencia reflejada de la prueba B3

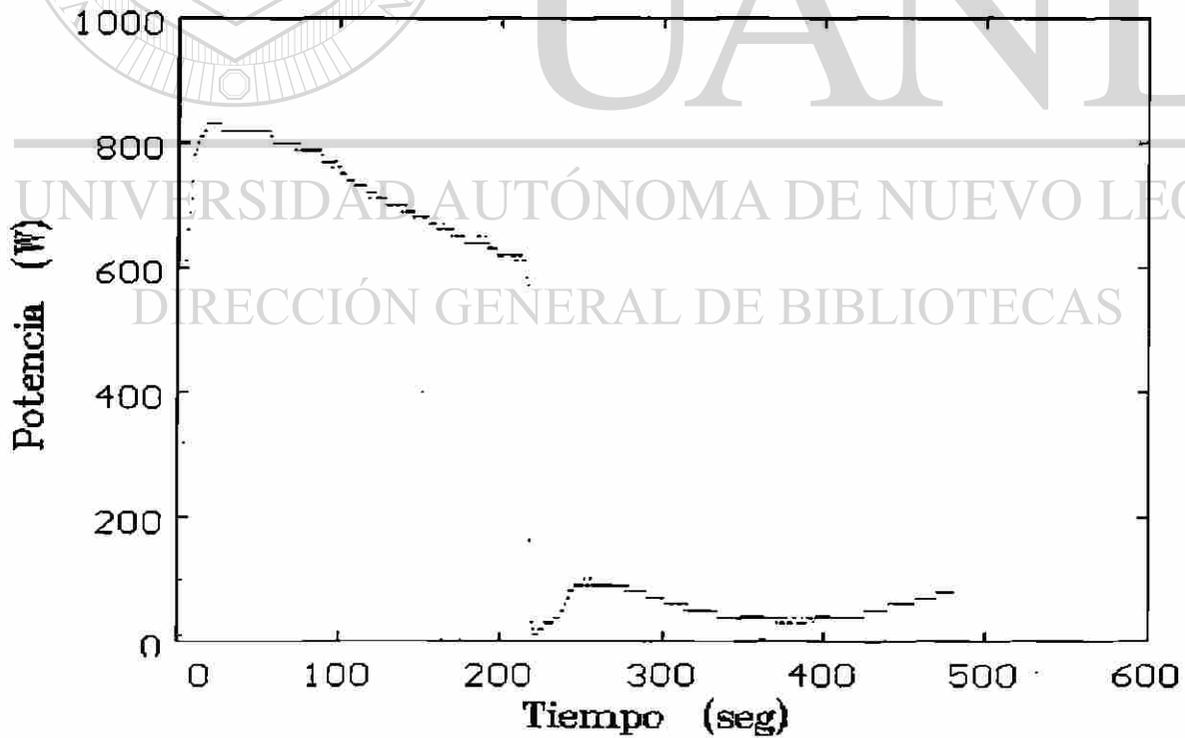


Gráfico de potencia reflejada de la prueba BC1

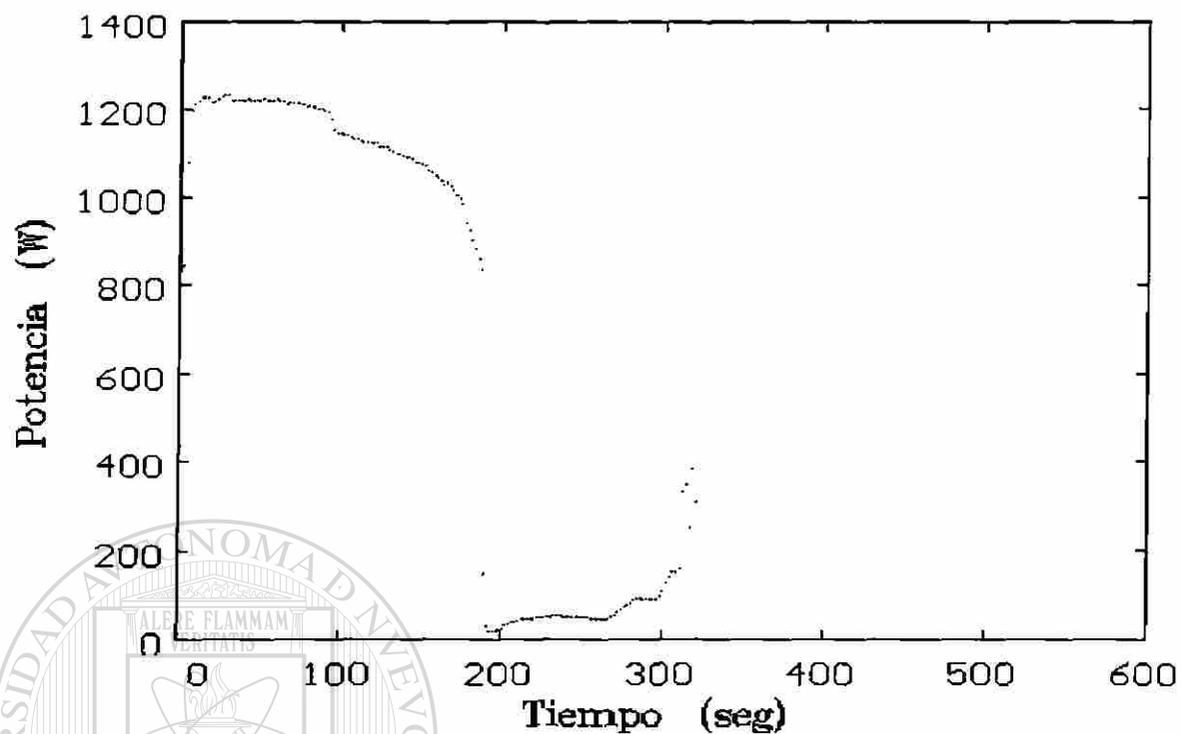
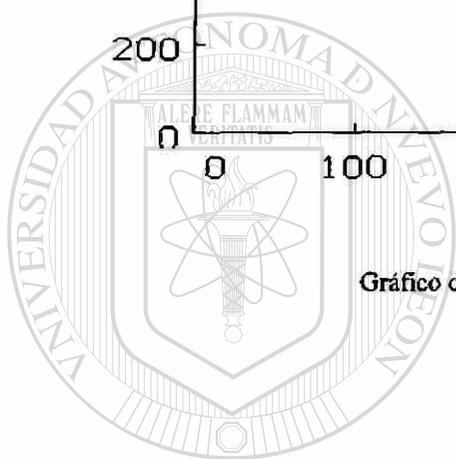


Gráfico de potencia reflejada de la prueba BC2



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





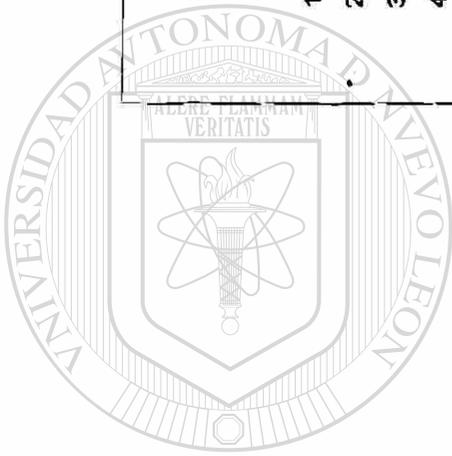
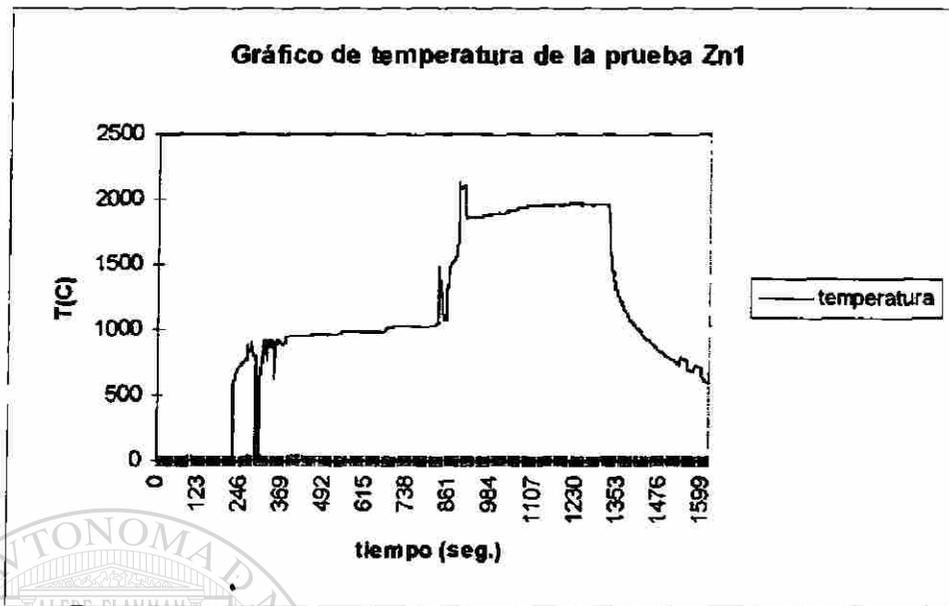
Apéndice D

Gráficos de monitoreo de temperatura y potencia reflejada en las pruebas de obtención de BaTiO_3 y ZnAl_2O_4

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



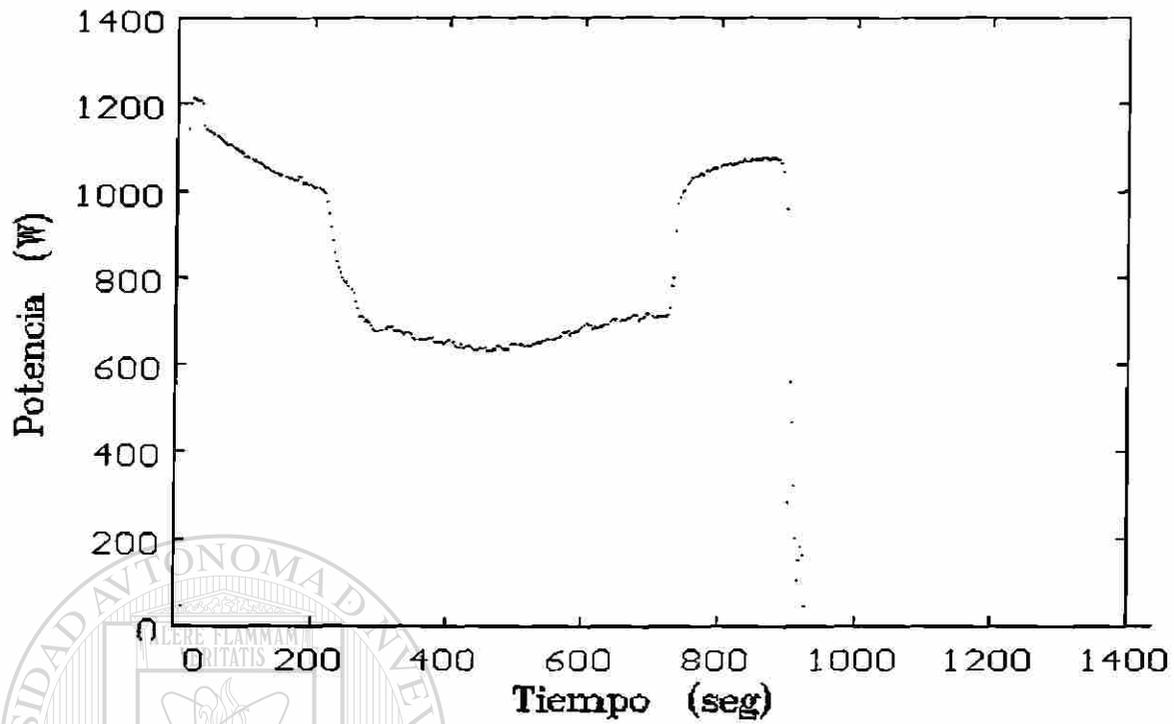


Gráfico de potencia reflejada de la prueba Zn1

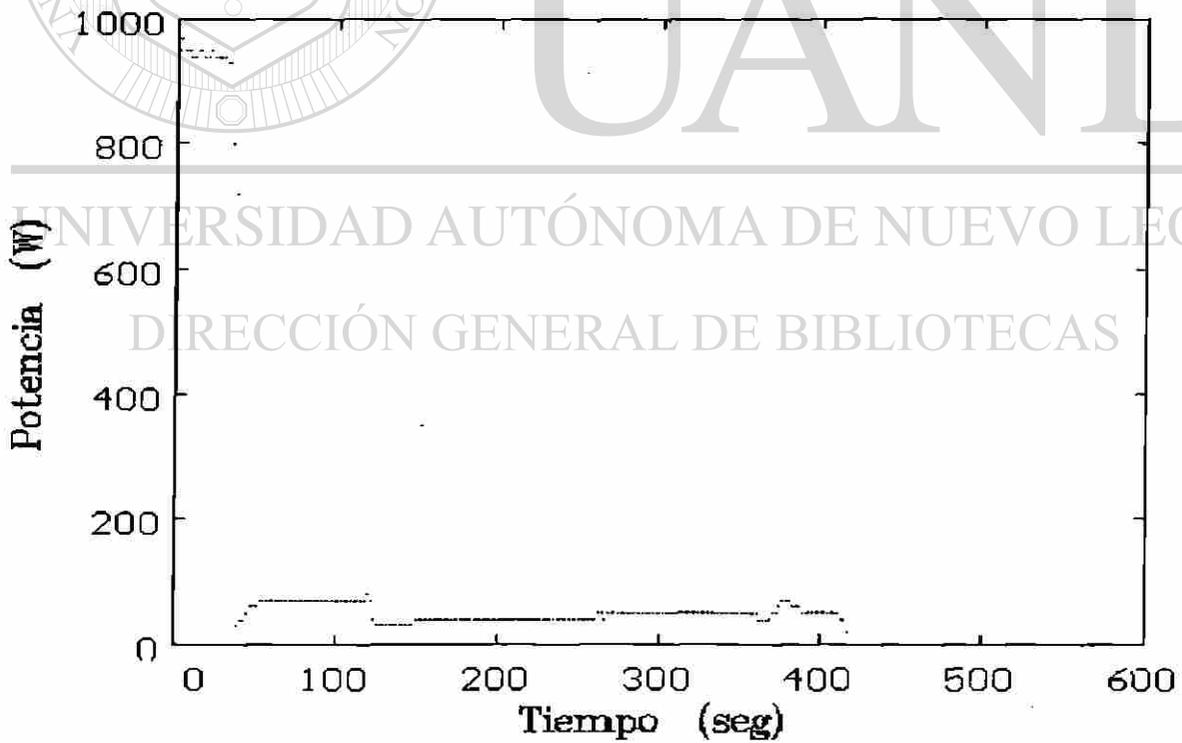


Gráfico de potencia reflejada de la prueba T1

Apéndice E

Determinación de la energía electromagnética consumida en el sistema total de cada experimento.

De acuerdo al manual del equipo, a la potencia determinada en el sistema de control, se le restarán 150 W los cuales son utilizados por el mismo sistema, así, se tomará en cuenta este dato para la resolución de la cantidad de energía aplicada en cada experimento. De tal forma que la energía total en el sistema será:

$$E = P_{fuente} \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} P dt$$

donde E es la energía total en el sistema, P_{fuente} es la potencia aplicada (en los exp. de 1000 W aquí se calcula con 850 W y así con las demás potencias utilizadas), la integral es el área bajo la curva de los gráficos de potencia reflejada en el experimento.

Referencias

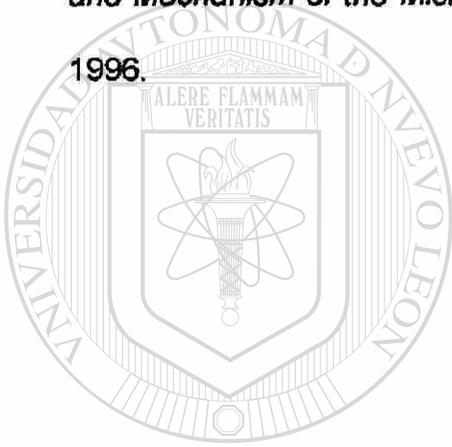
1. A.C. Metaxas and R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd 1993.
2. G.Roussy and J.A.Pearce, *Foundations and Industrial Applications of microwaves and radio frequency fields*, John Wiley and Sons. 1995.
3. Laurel M. Sheppard, *Manufacturing Ceramics with microwaves: The potential for Economical Production*, Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 10, 1988.
4. Pamela Davis, Jon Binner, Tom Cross and John Fernie, *The characterisation of microwave joined alumina ceramics*, 8th CIMTEC, Florence, Italy. 29 June-4 July 1996.
5. Yi Fang, Dinesh K Agrawal, Della M. Roy and Rustom Roy, *Fabrication of porous hidroxyapatite ceramics by microwave processing*, J. Mater. Res., Vol 7, No. 2, Feb 1992.
6. Joseph E. Godwill, Robert J. Schmitt and David A. Purta *New developments in microwave treatment of steel mill sludges*, Iron and Steel Engineer, February 1996.
7. William E. Lee and W. Mark Rainforth, *Ceramic Microstructures*, Chapman & Hall, First Edition 1994.
8. Alan Castillo, *Estudio Experimental de Fusión de Magnesia (MgO) para la Industria de Refractarios*, Tesis de Maestria, U.A.N.L., México, 1992.

9. Ana Maria Arato Tovar, *Obtención de Circonia Estabilizada con MgO*, Tesis de Maestría, U.A.N.L., México, 1995.
10. *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International 1991.
11. W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Second Edition, John Wiley & Sons, 1976.
12. Comunicación Privada con la Ing. Lorena Matus, Peñoles, 1997.
13. O. Ruff, F. Ebert and E. Stephan, *Z. anorg. U. allgem. Chem.*, 180, 219, 1929.
14. David Halliday and Robert Resnick, *Fundamentos de Física*. Ed. CECSA, México 1978.
15. Ira N. Levine, *Fisico-química*, 3a. Edición, Mc Graw-Hill, 1991.
16. Andrei V. Gaponov, Grekhov Victor L. Granatstein, *Applications of High-Power Microwaves*, Artech House 1994.
17. Jacques Thuery, *Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications*, Edited by Edward H. Grant, King's College London, 1992.
18. Robert M. Rose, Lawrence A. Sheppard, John Wulff, *Ciencia de los materiales IV - propiedades electrónicas*, Edit. LIMUSA, 1978.
19. W.W. Ho, *High temperature dielectric properties of polycrystalline ceramics*, M.R.S., Vol. 124, 1988.
20. J. Carlton Gallawa, *Hornos de microondas*, Ed. Prentice Hall, 1992.
21. J. Aguilar, I. Gomez, J. Morales, M. Gonzalez and I. Alvarez, *Microwaves for Reduction of Iron Ore*, Proceedings 2nd International Conference on Beam Processing of Advanced Materials, 1995.

- 22.J.A.Aguilar, M.Gonzalez and I. Gomez, *Microwaves as an Energy Source for Producing Magnesia-Alumina Spinel*, The Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy, Vol. 32, Number 2, 1997.
- 23.J. Aguilar, I. Gómez & M. Gonzalez, *Fabrication of Calcium Zirconium Oxide Ceramics by Microwave Processing*, Proceedings 31st Microwave Power Symposium, July 1996.
- 24.A. Rodriguez, J. Rodriguez, J. Mendoza, *Caracterización de fases de corrosión en refractarios de alumina sometidos a altas temperaturas en un horno de microondas*, International Materials Research Congress, 1997.
- 25.Tasaburo Saji, *Microwave Sintering of Large Products*, M.R.S. Proceedings, Vol. 430, 1996.
- 26., S.J. Oda and I.S. Balba, *Microwave Processing at Ontario Hydro Research Division*, MRS, Vol. 124, 1988.
- 27.Vijay K. Varadan, Yushieh Ma, Akhlesh Lakhtadia, *Microwave Sintering of ceramics*, MRS, Vol. 124.
- 28.J. Aguilar, I. Gómez, M. Gonzalez and J. Morales, *Description of the Heating Behavior of some Ceramic Materials in a Microwave Field*, Proceedings 32nd. Microwave Power Symposium, 1997.
- 29.M. Arai, J.G.P. Binner, G.E. Carr and T.E. Cross, *High Temperature Dielectric Property Measurements of Engineering Ceramics*, ACer'S, Microwaves II.1995.
- 30.Yet Ming Chiang, Dunbar Birnie III, W. David Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons 1997.

31. Arthur Von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Artech House Edit., 2nd. Edition, 1954.
32. C. Gómez, V. Torres, G. Miranda, H. Balmori, *Compactación Isostática y Uniaxial en Frío de polvo de Titanato de Bario*, Memorias del II Congreso Internacional de Materiales, Octubre de 1995.
33. Reitz-Milford, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, 1a. Edición, UTEHA, 1981.
34. Kubachewski and Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, Pergamon Press, 1979.
35. CE Hocombe, HD Kimrey, NL Dykes and Forrester, *A container for heating materials with microwave energy*, 1997.
36. Darling and H.P. Abicht, *Microwave Sintering of BaTiO₃ based Ceramics*, The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, Vol. 31, number 4, 1996.
-
37. D. Dadon, D. Gershon, *Observation of an electromagnetically driven temperature wave in porous Zinc Oxide during microwave heating*, MRS, Vol. 430, 1996.
38. James M. Hill and Timothy R. Marchant, *Modelling microwave heating*, Appl. Math. Modelling, Vol. 20, January 1996.
39. D. Lynn Johnson and Hungchai Su, *Microwave Plasma sintering of alumina*, MRS, Vol. 430, 1996.
40. T.Y. Tien, *Electrical Conductivity in the System ZrO₂-CaZrO₃*, Journal of The American Ceramic Society, Vol 47, No. 9, Sep. 1963.

41. Andrea Hicketier, *Sinter-und/oder Schmelzmagnesiaherstellung*, Institut für Mechanische, Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal, 1998.
42. R.E. Carter, *Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 44, No. 3, March 1961.
43. Hanling Zhang, Shixi Ouyang, Hanxing Liu and Yongwei Li, *Ba₂TiO₄ Kinetics and Mechanism of the Microwave Synthesis of Barium Titanate*, MRS, Vol. 430, 1996.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Esquema del proceso de obtención de materiales cerámicos	16
Fig. 2.2. Las tres fases de compactación para el aglomerado de polvos, a) gránulos esféricos empacados, b) gránulos empacados deformados, c) pieza presionada	16
Fig. 2.3. Microestructuras típicas de (a) un refractario y (b) un cerámico	17
Fig. 2.4. Diagrama de interrelación sólido-líquido-porosidad	17
Fig. 2.5. Estructura cristalina del cloruro de sodio (NaCl)	18
Fig. 2.6. Estructura Fluorita	18
Fig. 2.7. Celda unitaria del corindón (Al_2O_3)	19
Fig. 2.8. Estructura cristalina perovskita	20
Fig. 2.9. Estructura cristalina tipo espinel	20
Fig. 2.10. Estructura hexagonal (pero no HC) del grafito cristalino	21
Fig. 2.11. Diagrama termodinámico de fases MgO- Al_2O_3	21
Fig. 2.12. Diagrama termodinámico de fases CaO- ZrO_2	22
Fig. 3.1. Una onda plana en la que se muestran los vectores E y H, la onda se mueve en la dirección z	36
Fig. 3.2. (a) Moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes, orientados al azar en ausencia de un campo eléctrico externo. (b) Al aplicar un campo eléctrico se produce un alineamiento parcial de los dipolos	36
Fig. 4.1. Micrografía de una sección de una muestra de CaO y ZrO_2 en S.E.M. antes de ser procesada, las partículas mas oscuras son de óxido de calcio y las mas brillantes son de óxido de circonio	42
Fig. 4.2. Micrografía de una sección de muestra de MgO y Al_2O_3 en S.E.M. antes de ser procesada	42
Fig. 4.3. Micrografía de una sección de una muestra de TiO_2 y BaCO_3 en S.E.M. antes de ser procesada	43
Fig. 4.4. Micrografía de una sección de una muestra de ZnO y Al_2O_3 en S.E.M. antes de ser procesada	43
Fig. 4.5. Representación esquemática del arreglo experimental utilizado	44
Fig. 5.1. Gráfico de probabilidad normal de acuerdo a los efectos de las variables e interacciones para las pruebas de CaZrO_3	53

Fig. 5.2. Gráficos de comportamiento individual de las variables A, B, y C para las pruebas de CaZrO_3	54
Fig. 5.3. Gráficos de interacción entre las variables A, B y C para las pruebas de CaZrO_3	55
Fig. 5.4. Fotografía de microscopía óptica de CaZrO_3 procesado por electrofusión	56
Fig. 5.5. Fotografía de microscopía óptica de CaZrO_3 procesado por microondas a 1500 W	56
Fig. 5.6. Micrografías en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido convencionalmente	57
Fig. 5.7. Micrografías en M.E.B. de CaZrO_3 obtenido con microondas a 1500 W, a) 1000X y b) 2000X	58
Fig. 5.8. Fotografía por microscopía óptica de una muestra de CaZrO_3 procesado a 1500 W	58
Fig. 5.9-a. Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por por microondas tipo casero	59
Fig. 5.9-b. Difractograma de R-X de una muestra de CaZrO_3 procesado por microondas a 1500 W	59
Fig. 5.10. Micrografía en M.E.B. de una muestra de espinel MgAl_2O_4 procesado convencionalmente	60
Fig. 5.11. Micrografías en M.E.B. de muestras de espinel MgAl_2O_4 procesados con microondas tipo casero (a) y de B3 (b)	61
Fig. 5.12. Difractogramas de R-X de muestras de MgAl_2O_4 , a) microondas tipo casero y b) B3	62
Fig. 5.13. Difractogramas de R-X de una muestra de ZnAl_2O_4	63
Fig. 5.14. Difractograma de R-X de una muestra de BaTiO_3	63
Fig. 5.15. Micrografía en M.E.B. de ZnAl_2O_4 procesado en microondas	64
Fig. 5.16. Micrografía en M.E.B. de BaTiO_3 procesado en microondas	64
Fig. 6.1. Gráfico de temperaturas de las pruebas A3, A4 y Z7	87
Fig. 6.2. Gráficos de potencia reflejada de las pruebas A3 y Z7	87
Fig. 6.3. Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y B3	88
Fig. 6.4. Gráficos de potencia reflejada de las pruebas B1 y B3	88
Fig. 6.5. Micrografías de una muestra de CaZrO_3 a) parte central de la muestra y b) borde de la muestra	89
Fig. 6.6. Esquema de las tres diferentes zonas	89

Fig. 6.7a. Micrografías de una muestra de CaZrO_3 de la zona 1	90
Fig. 6.7b. Micrografías de una muestra de CaZrO_3 de la zona 2	91
Fig. 6.7c. Micrografías de una muestra de CaZrO_3 de la zona 3	92
Fig. 6.8. Micrografía de una muestra de espinel MgAl_2O_4 procesado en microondas	93
Fig. 6.9. Micrografías en M.E.B. de BC1 (a), BC2 (b) BC3 (c)	94
Fig. 6.10. Micrografías de M.E.B. de una muestra BC1, a) centro y b) borde de la muestra	95
Fig. 6.11. Gráficos de temperatura de las pruebas B1 y BC2	96
Fig. 6.12. Fotografía de dos muestras de BaTiO_3 procesadas con microondas	96
Fig. 6.13. Gráfico de potencia contra temperatura tipo s	97
Fig. 6.14-a. Fotografía de un experimento donde se muestra la cavidad y colocación del crisol	97
Fig. 6.14-b. Secuencia de fotografías de un experimento donde se muestra la formación de una flama identificada como CO	98
Fig. 6.14-c. Secuencia de fotografías de un experimento donde la flama se extiende y se separa del crisol	99
Fig. 6.14-d. Fotografía de un experimento donde se muestra una nube "ionizada" en el techo de la cavidad	100
Fig. 6.15. Datos isotérmicos de conductividad - composición para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ [40]	100
<hr/>	
Fig. 6.16. Micrografía de una muestra de espinel ZnAl_2O_4 procesado en microondas donde se observa la formación en capas de los granos	101
Fig. 6.17. Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la prueba Z7	101
Fig. 6.18. Gráfico de potencia reflejada contra temperatura de la prueba B1	102
Fig. 6.19. Gráficos de potencia reflejada de pruebas para obtener CaZrO_3 y BaTiO_3	102

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Algunos minerales naturales utilizados como materia prima para los cerámicos	22
Tabla 2.2. Tipos de estructuras y coordinaciones normalmente presentadas por los cerámicos	23
Tabla 4.1. Tabla de variables para obtener la perovskita CaO-ZrO_2	45
Tabla 4.2. Tamaño de partícula de los materiales utilizados	45
Tabla 4.3. Dimensiones de las muestras a procesar	45
Tabla 4.4. Densidades aparentes de las muestras compactadas	45
Tabla 5.1. Tabla de análisis de diseño en las pruebas de obtención de CaZrO_3	65
Tabla 5.2. Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento de obtención de CaZrO_3	65
Tabla 5.3. Densidades aparentes de muestras de CaZrO_3	66
Tabla 5.4. Tabla de temperatura máxima alcanzada en las pruebas de obtención de MgAl_2O_4	66
Tabla 5.5. Cálculos de energía electromagnética absorbida en cada experimento de obtención de MgAl_2O_4	66
Tabla 5.6. Tabla de densidades de las muestras de espinel alúmina-magnesio	67

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



