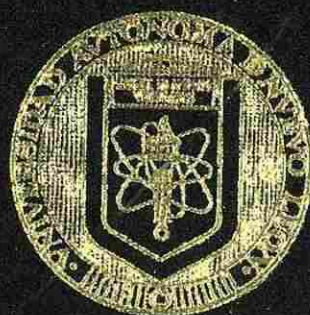


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA  
Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE ESPINEL  
 $MgAl_2O_4$  POR TÉCNICA FOTOACÚSTICA  
2 3

PRESENTA:

JAVIER RIVERA DE LA ROSA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

TM

Z5853

.M2

FIME

1998

R5



1020123005



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

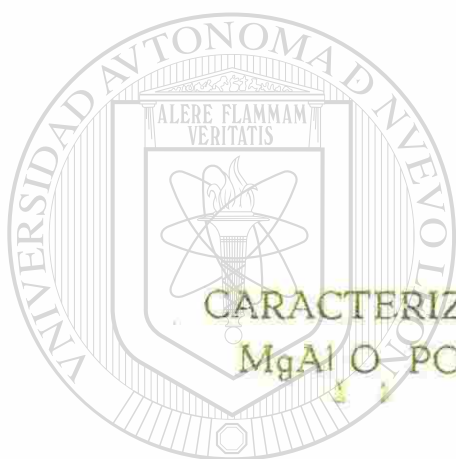


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



CARACTERIZACION TERMICA DE ESPINEL  
 $MgAl_2O_4$  POR TECNICA FOTOACUSTICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTA

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

JAVIER RIVERA DE LA ROSA

TESIS

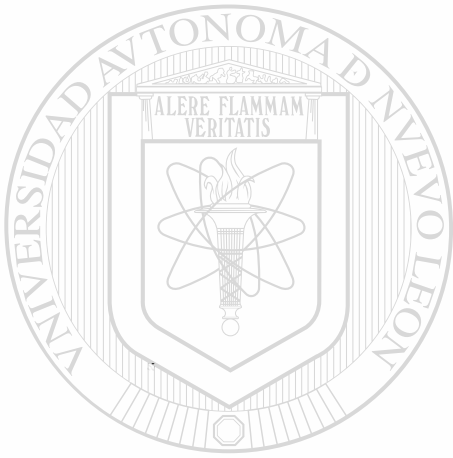
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

TM  
Z5853  
.M2  
FIME  
1998  
R5

0119-20760



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



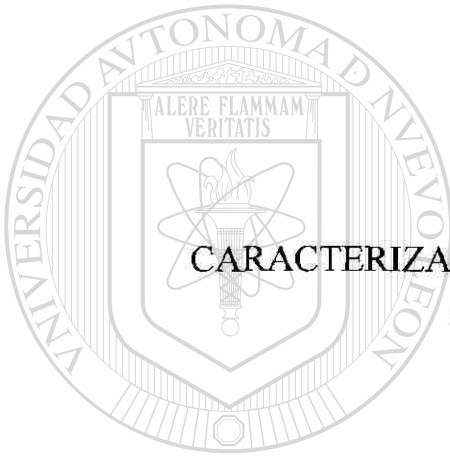
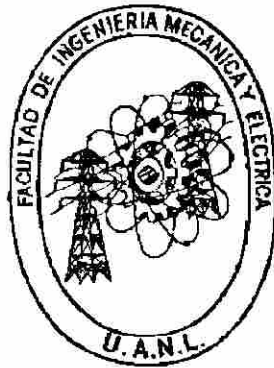
**FONDO  
TESIS**

®

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**CARACTERIZACION TERMICA DE ESPINEL  $MgAl_2O_4$  POR  
TECNICA FOTOACUSTICA**

---

**PRESENTA:**

**JAVIER RIVERA DE LA ROSA**  
**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**TESIS**

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA  
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MAYO DE 1998**



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

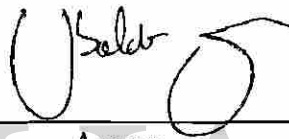


**FONDO  
TESIS**

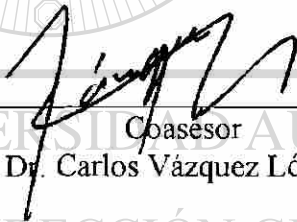
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "*Caracterización térmica de espinel  $MgAl_2O_4$  por técnica fotoacústica*" realizada por el Ingeniero Químico Javier Rivera De la Rosa sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

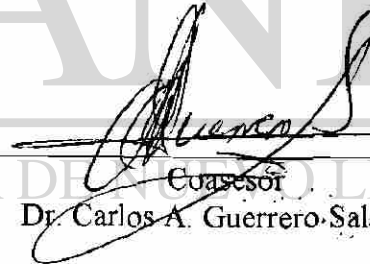
El Comité de Tesis



Asesor  
Dr. Ubaldo Ortiz Mendez



Coasesor  
Dr. Carlos Vázquez López



Coasesor  
Dr. Carlos A. Guerrero Salazar



Vo.Bo.  
M.C. Roberto Villarreal Garza  
División de estudios de Postgrado

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





# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*Yo quiero la Tierra incendiar,  
al hombre yo quiero cambiar,  
Yo quiero luchar contra el odio,  
contra la injusticia y contra la maldad...*

®

**DEDICADA A:**

*La llama que ardió en una cruz*

*al Espíritu Santo, Señor y dador de vida*



*A mi familia*

*Y al ser que después de Dios más amo... mi Mamá*

*A mi Papá, mi Hermana Lety, mi hermano Pablo, mis hermanas Yadira y Verónica, y a mis adorados sobrinos Edgar y Hania*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## AGRADECIMIENTOS

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de Postgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente al Doctorado en Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) .

Al Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, por su apoyo en la parte experimental.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Ubaldo Ortiz por su asesoría, valiosos consejos y gran estilo de enseñanza.

Al Dr. Carlos Vázquez por su gran calidad como investigador y disposición para ésta tesis.

Al Dr. Carlos A. Guerrero por el nivel de formación que me ha dado, contribuyendo positivamente a mi perfil como profesionista.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar por su desinteresado apoyo durante mis estudios y por creer en mi.

A mis maestros de alta calidad del DIMAT por contribuir para que yo sea un especialista de los materiales de Ingeniería.

Al Ing. Químico Blanca Sendejas del CINVESTAV por su extupendo apoyo técnico en la parte experimental.

A mis nuevos amigos Ingenieros Mecánicos: Enrique M. López y Loginos Javier Grijalva.

A Ana Lilia por su amistad, a Ana María Arato por su compañerismo, a Esperanza por su gran humor y a Ana Isabel por su forma de pensar.

A mis compañeros de generación (como los fui conociendo) a Miguel, Guillermo, Enrique, Javier, Victor y el que llegó al último, Salvador. Y todo aquel que haya tenido la fortuna de haber pertenecido al DIMAT.

A mis amigos IQ's Francis, Rosario, Miguel A. Nevares, Fernando, Mely, Susana, Blanca y Hector y a José Manuel, y a todos lo que tuvieron fe en mi.

A Toño, Tomás, Francisco, Juan, Pablo, Agustín, Ezequiel, Alejandro, Luis y Jorge por tan gratos momentos.

Por su apoyo moral a la Dr. Maribel Suarez, a el Ing. Manuel López maestros de mi Alma Mater, la Facultad de Ciencias Químicas, de la UANL.

Por su comprensión en la última etapa de la tesis, al Ing. Adrián Rodríguez.

# ÍNDICE

<b>DEDICATORIA</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 2 EFECTO FOTOACÚSTICO</b>	<b>7</b>
2.1 Introducción	7
2.2 Mecanismos de la señal fotoacústica	7
2.3 Modelos de difusión térmica	9
2.3.1 Ecuación de difusión	10
2.3.2 Condiciones generales y condiciones a la frontera	12
2.3.3 Absorción de Beer	14
2.3.4 Señal fotoacústica	15
2.4 La celda abierta	16
<b>CAPÍTULO 3 LA RELAJACIÓN TÉRMICA CON ILUMINACIÓN CONTINUA</b>	<b>18</b>
3.1 Introducción	18
3.2 Determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen	18
3.2.1 Análisis cualitativo	18
3.2.2 Análisis cuantitativo	20
<b>CAPÍTULO 4 MATERIALES CERÁMICOS</b>	<b>23</b> ®
4.1 Introducción	23
4.2 Clasificación de los cerámicos	23
4.3 Materiales refractarios	24
4.3.1 Microestructura	24
4.3.2 Tamaño y crecimiento de grano	25
4.3.3 Sinterización	25
4.3.4 Punto de fusión	27
4.4 Espinel	28
4.5 Rutas de reacción del $MgAl_2O_4$	29
<b>CAPÍTULO 5 LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO</b>	<b>34</b>
5.1 Introducción	34
5.2 Teoría cinética	34

5.2.1 Mecanismo	34
5.2.2 La ecuación de rapidez de reacción	37
5.2.3 Mecanismo de la reacción de Wagner	37
5.3 Teoría por microondas	38

## **CAPÍTULO 6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 41**

6.1 Introducción	41
6.2 Preparación de muestras	41
6.3 Equipo de caracterización térmica	50
6.3.1 Medición de la difusividad térmica	50
6.3.2 Tratamientos de datos en la determinación de la difusividad térmica	54
6.3.3 Medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen	54
6.3.4 Tratamiento de datos en la determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen	58

## **CAPÍTULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 59**

7.1 Introducción	59
7.2 Observaciones en la preparación de muestras	59
7.3 Determinación de fases presentes	61
7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	63
7.5 Determinación de difusividad térmica a través del efecto fotoacústico	68
7.6 Medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen	73

## **CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 80**

8.1 Conclusiones de tesis	80
8.2 Recomendaciones y perspectivas	81

## **BIBLIOGRAFÍA 82**

## **LISTA DE TABLAS 84**

## **LISTA DE FIGURAS 85**

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se hizo uso del efecto fotoacústico para la caracterización térmica de materiales cerámicos con propiedades refractarias, en particular el espinel magnesia-alúmina ( $MgAl_2O_4$ ). La caracterización térmica consistió en la detección de la difusividad térmica y de la capacidad calorífica por unidad de volumen.

Las muestras analizadas se obtuvieron por sinterización artificial del material cerámico espinel. La ruta de reacción consistió en mezclar carbonato de magnesio ( $MgCO_3$ ) y alúmina ( $Al_2O_3$ ), con carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) como fundente, para diferentes cantidades de los reactivos. La reacción anterior se llevó a cabo en un horno de convección de carga y descarga de resistencias eléctricas y en un equipo de microondas, en el cual se usó un sistema de crisol diseñado para este propósito. Se logró por ambos métodos de calentamiento la sinterización del espinel magnesia-alúmina, con un ahorro de energía y tiempo de residencia con respecto al método convectivo de elaboración de espinel magnesia-alúmina a partir de magnesia ( $MgO$ ) y alúmina ( $Al_2O_3$ ) como reactivos. Sin embargo usando la fuente de microondas, se obtiene un material con un menor grado de sinterización y tamaño de grano, comparado con las muestras obtenidas por calentamiento convectivo.

Se tomaron muestras del material sinterizado de diferentes regiones del producto, y se pulieron mecánicamente para la caracterización térmica. La técnica fotoacústica de celda abierta es la más adecuada para el análisis de las muestras obtenidas en este trabajo, así como para su utilización en la caracterización rutinaria paralela en plantas de producción de materiales en ingeniería. En esta técnica, la muestra se deposita sobre un micrófono de electreto y se irradia con un haz de luz intermitente. La frecuencia de obturación se incrementa gradualmente y se registra la intensidad del sonido detectado por el micrófono, para después correlacionarla luego con el análisis usando el modelo

teórico adecuado, donde la difusividad térmica es un parámetro de ajuste. Por otro lado se usó el método de elevación de temperatura por iluminación continua, para la medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen,  $\rho C$  ( producto de la densidad por la capacidad calorífica específica). En este método la muestra se recubre con una película delgada de pintura negra, y se coloca en una cámara a vacío, para así ser irradiada por un haz de luz, de tal forma que no haya pérdidas de calor por convección, y el ascenso de temperatura es registrado por un termopar de alta precisión en contacto con la muestra. Se grafica la temperatura en función del tiempo, y del balance de energía se determina la cantidad física  $\rho C$  .

Para complementar el estudio de las propiedades termofísicas del material, la estructura fue estudiada por medio de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

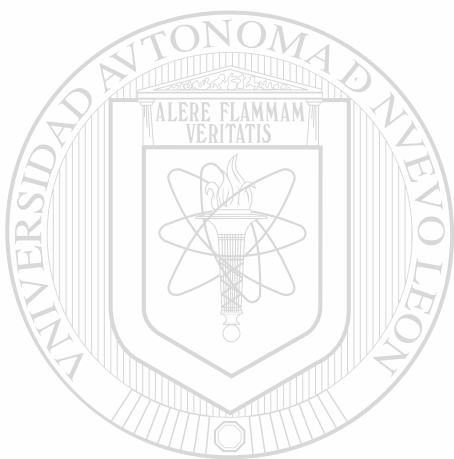
Los resultados obtenidos de difusividad térmica ( $\alpha$ ) y la capacidad calorífica por unidad de volumen ( $\rho C$ ), revelan que el grado de sinterización y composición química influyen en estas dos cantidades físicas experimentales.

En síntesis la aportación de esta tesis consistió en demostrar que las técnicas de fotoacústica y de relajación térmica son altamente confiables para determinar las propiedades térmicas de materiales refractarios. Además durante el desarrollo de la experimentación de caracterización de las muestras, grandes ventajas de las técnicas usadas fueron observadas, como son:

- (a) La fuente de calor es generada sin necesidad de contacto alguno, de manera bien definida
- (b) La perturbación de la muestra es mucho menor que en métodos tradicionales[29]: la intensidad luminosa es menor que  $100 \text{ mW/cm}^2$ .
- (c) La información obtenida de los experimentos no requiere del conocimiento de la intensidad luminosa.
- (d) Los experimentos son razonablemente rápidos, una vez obtenidos el tamaño adecuado de las muestras, cada espectro de fotoacústica requiere de media hora, y la relajación térmica es de 40 minutos.



(e) Las muestras usadas son lo suficientemente pequeñas para hacer estudios de la dependencia de los parámetros térmicos con la posición dentro del crisol.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades térmicas de los materiales son de capital importancia tanto en sus aspectos básicos como desde el punto de vista de las aplicaciones. La caracterización térmica es muy sensible a la estructura de la materia y puede servir de guía en la elección de los diferentes materiales y/o de los parámetros de preparación del material de interés, en la manufactura de una gran cantidad de piezas, por ejemplo en la industria automotriz, la de refractarios, la del acero, la del vidrio etc.

Para determinar experimentalmente los diferentes parámetros térmicos, como son la difusividad térmica, la conductividad térmica y la capacidad térmica, se emplean en algunas industrias diferentes métodos, que en ocasiones no son suficientemente exactos. A menudo se usa el método del flujo calorífico unidimensional en estado estacionario para medir la conductividad térmica de aleaciones y materias primas. Este parámetro es de vital importancia por estar correlacionado con el espaciamiento dendrítico, y por ende con los rendimientos ante fatigas térmicas. Los problemas que impiden la obtención de valores confiables de la conductividad térmica usando este método, han sido demostrados por Berman [1], White [2], Kopp y Slack [3].

Las técnicas de fotoacústica y de relajación térmica proporcionan los medios más confiables para determinar los diferentes parámetros térmicos. De hecho, estas técnicas son ampliamente usadas en laboratorios industriales para todo tipo de materiales sólidos; por ejemplo, en Oak Ridge National Laboratory en USA se ha desarrollado “The Physical Properties User’s Center” (PPUC), donde las propiedades térmicas son evaluadas usando una técnica fototérmica que ha sido considerada como el método estándar por la ASTM ( American Society for Testing Materials), la técnica se llama “método de flashes de láser”, conocida también como “radiometría fototérmica” [4], el cual es un método muy parecido al propuesto en esta tesis. La industria alimenticia usa el

efecto fotoacústico debido a que la viscosidad, además de otras características nutricionales, está también relacionada con las propiedades térmicas de los alimentos. En nuestro país existe actividad reciente en este sentido, que ha rendido frutos ya reconocidos en el área de alimentos [5].

La caracterización térmica mediante mediciones fotoacústicas de materiales de alta tecnología como semiconductores Si, GaAs [6] y aleaciones tales como  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [7], han sido de primordial importancia para la fabricación de dispositivos de potencia y de circuitos integrados de alta densidad.

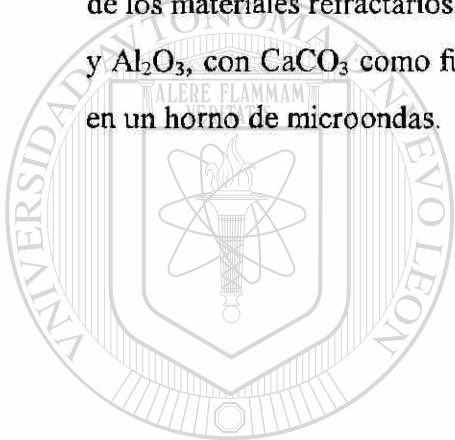
Los materiales refractarios requieren también de una caracterización termofísica debido a que el rendimiento en sus diferentes aplicaciones dependen del modo en que acumulan y disipan calor. Un ejemplo muy importante es el espinel magnesia-alúmina, el cual es preparado sintéticamente a partir de magnesia y alúmina, de alto grado de pureza. La calcinación de magnesia y alúmina no fusionada en una proporción molecular 1:1 ó 28 % peso de magnesia y 78 % peso de alúmina, permite una excelente mezcla usando molinos de bolas, en seco y luego húmedos. El resultado es una mezcla lo suficientemente seca para ser fácilmente manufacturada. Así se pueden formar ladrillos completamente secos, quemados y oxidados en hornos con atmósferas a temperatura, de 1600°C. Aproximadamente a esta temperatura, se lleva a cabo una conversión de los óxidos a espinel sintético. Sobre la sinterización, el espinel formado será relativamente compactado. Por sus propiedades de alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas, y alta resistencia al ataque químico son usados como material refractario en la industria de producción de cemento. Otros usos de alta tecnología, son como soporte de catalizador[8] y como película delgada para sensores de humedad [9].

La investigación de nuevas rutas de reacción y modos de calentamiento para la manufactura de estos materiales, ha llevado al uso de hornos de microondas, con resultados muy alentadores en la producción de espinel magnesia-alúmina [10].

Debido a la importancia de este material cerámico es preciso una mejor caracterización para asegurar su éxito en la práctica. La técnica de fotoacústica es una nueva opción para realizar mediciones térmicas de alta precisión.

En esta técnica las muestras a ser evaluadas son de tamaño muy pequeño, es decir, de espesores del orden de  $300\ \mu\text{m}$  y áreas de  $0.5 \times 0.5\ \text{cm}^2$ . De manera que es posible determinar las propiedades termofísicas del material de manera local, permitiendo así verificar el grado de homogenización del proceso de preparación del espinel. Para determinar la capacidad calorífica por unidad de volumen se utiliza la técnica de calentamiento por iluminación continua, el cual también resulta muy adecuada para este tipo de muestras.

El objetivo de este trabajo es demostrar que el uso del efecto fotoacústico es conveniente debido a la rapidez y precisión en la determinación de la difusividad térmica de los materiales refractarios. Los materiales analizados son obtenidos a partir de  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con  $\text{CaCO}_3$  como fundente, producidos en un horno de resistencias eléctricas ó en un horno de microondas.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 2

### EFECTO FOTOACÚSTICO

#### 2.1 INTRODUCCIÓN

El efecto fotoacústico consiste en la producción de sonido, cuando se hace incidir luz de manera periódica en una muestra sólida dentro de una cámara de atmósfera controlada. La absorción de luz produce un calentamiento periódico de la muestra. En consecuencia de esto, en la frontera muestra-aire se genera una capa de aire con temperatura diferente a la ambiente que se expande y contrae periódicamente, produciendo fluctuaciones de presión. Este movimiento genera la señal fotoacústica en la cámara que contiene la muestra. Un micrófono detecta el sonido así generado. En el presente capítulo se mencionan los diferentes mecanismos de la generación de la señal fotoacústica. Se abordará con detalle el modelo de difusión, así como las ecuaciones matemáticas para la obtención de los parámetros.

#### 2.2 MECANISMOS DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA.

##### **Difusión de calor**

La difusión de energía en forma de calor de la muestra hacia el gas es el principal mecanismo de la generación de la señal fotoacústica. El modelo matemático más aceptado para describir este efecto es el elaborado teóricamente por Rosencwaig y Gersho en 1976 [11].

##### **Mecanismo de expansión térmica**

Si consideramos la expansión térmica de la muestra cuando ésta absorbe la radiación podemos usar el modelo desarrollado por McDonald y Wetsel [12] en 1978.

Este modelo considera que el calentamiento de la muestra causa una expansión térmica que es dominante en la región de altas frecuencias[13]

### **Mecanismo termoelástico**

Si consideramos que al crearse un gradiente de temperatura en la muestra, ésta se flexiona. Y esta flexión termoelástica contribuye también a la señal fotoacústica. Este mecanismo ha sido considerado por Rousset y posteriormente por Vargas [14,15], y es también conocido como “efecto tambor”.

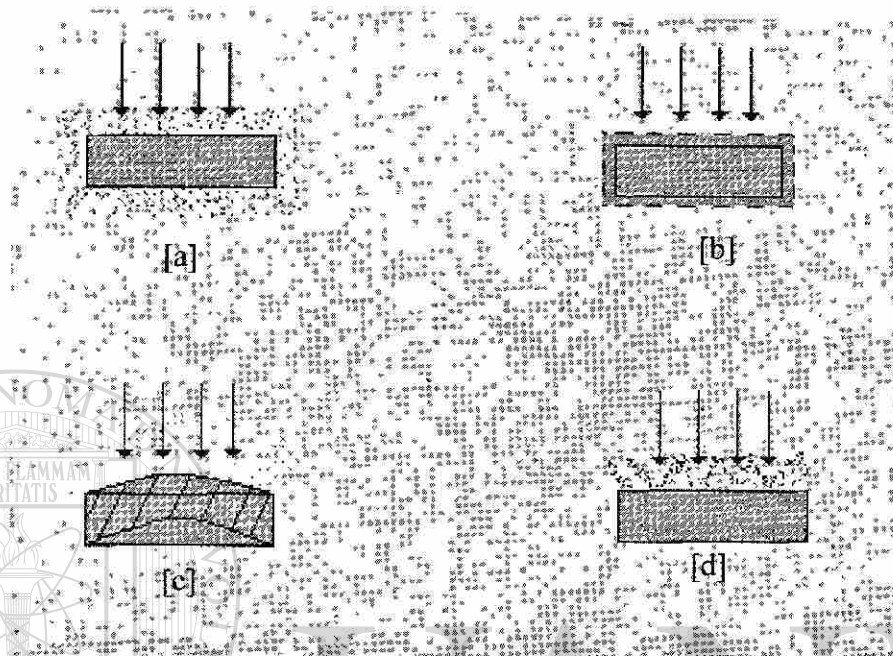
### **Mecanismo fotobárico**

El efecto fotobárico de la señal fotoacústica ocurre en muestras fotoquímicamente activas, en las cuales se produce un intercambio de gas entre la muestra y la cámara fotoacústica.[16].

En la Fig. 2.1 se representa esquemáticamente, los principales mecanismos de generación de la señal fotoacústica.

Al variar la frecuencia de modulación y la amplitud de la señal fotoacústica, según en la regiones donde dominan cada uno de estos mecanismos[4], se realizan ajustes a los datos experimentales obtenidos. Para obtener los parámetros térmicos, como la respuesta de la señal fotoacústica es independiente de la longitud de onda de la radiación térmica que llega a la muestra, es solo la conducción de calor a través del espesor de la muestra que provoca los diferentes tipos de mecanismos antes mencionados. Un micrófono de alta sensibilidad recoge esta señal acústica y la convierte en respuesta de amplitud en unidades de voltaje.

En general en el desarrollo de esta tesis, la caracterización térmica de materiales cerámicos refractarios se enfocó al primer mecanismo debido al tipo de muestras con las cuales se experimentó. En estas muestras la difusión térmica es mucho más importante como generadora de señal fotoacústica, que los otros mecanismos, debido a que la difusividad térmica es mucho menor que la de los metales.



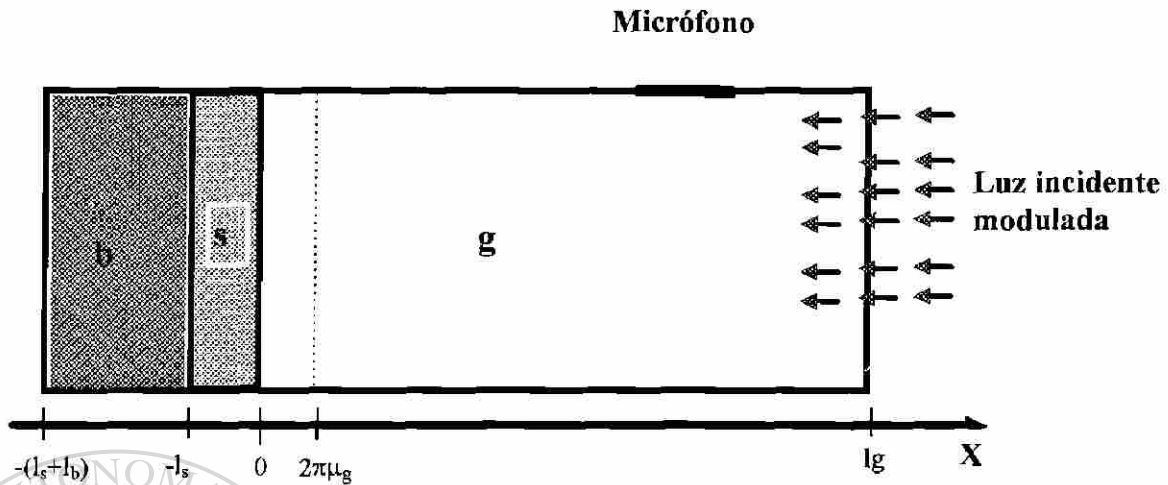
**Figura 2.1 Principales mecanismos de generación de la señal fotoacústica. (a) Difusión térmica, (b) Expansión térmica, (c) Flexión termoelástica y (d) Efecto fotobárico.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

### 2.3 MODELO DE DIFUSIÓN TÉRMICA

El modelo de difusión térmica lo desarrollaron los autores Rosencwaig y Gersho (RG) [11]. Consiste en un análisis unidimensional en el cual se considera la difusión de calor de la muestra hacia el gas y con él se explica el efecto fotoacústico en sólidos. En la figura 2.2 se representa la configuración geométrica del modelo, que consiste en una cámara de gas (g), una muestra que absorbe la radiación enviada periódicamente (s) y un material que soporta a la muestra (b). Siendo este arreglo geométrico la configuración convencional de las celdas fotoacústicas.



**Figura 2.2 Esquema representativo de la celda fotoacústica cerrada convencional**

### 2.3.1 Ecuación de difusión

En la ecuación de difusión de calor, consideramos la variación por unidad de tiempo de la cantidad de calor en un volumen unitario,  $\partial Q/\partial t$ , igual al flujo de calor que entra o sale de este volumen,  $V$ , a través de su superficie,  $S$ , más la razón de generación de calor por unidad de tiempo  $s(r,t)$  dentro de  $V$  [16].

Con la siguiente nomenclatura se definen los siguientes parámetros

$k_i$	Conductividad térmica del material $i$
$\rho_i$	Densidad
$c_i$	Capacidad calorífica a Presión constante
$\alpha_i = k_i / (\rho_i c_i)$	Difusividad térmica
$a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha_i}$	Coefficiente de difusión térmica
$\mu_i = 1/a_i$	Longitud de difusión térmica
$\sigma_i = (1+j)a_i$	Coefficiente de difusión térmica complejo
$\beta_i$	Coefficiente de absorción óptica



Donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  siendo  $f$  la frecuencia de modulación de la radiación incidente. El subíndice  $i$  se denota  $s$  para la muestra,  $g$  para el gas y  $b$  para el soporte. De esta manera, el balance de calor para un volumen de control queda:

$$\partial Q / \partial t = \oint k \nabla \theta \cdot ds + \int_{vd} s(r,t) dV \quad 2.1$$

donde  $\nabla \theta \cdot ds$  es el producto escalar entre el gradiente de temperatura y el vector normal a la superficie de magnitud  $ds$ , y  $r$  es el vector de posición.

Utilizando el hecho de que  $Q = \int_{vd} \rho c \theta dV$

y el teorema de la divergencia  $\oint_s F \cdot ds = \int_v \nabla \cdot F dV$ , tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{vd} \rho c \theta dV = \int_{vd} k \nabla \cdot (\nabla \theta) dV + \int_{vd} s(r,t) dV \quad 2.2$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho c \theta = k \nabla^2 \theta + s(r,t)$$

de aquí obtenemos la ecuación de difusión para el caso unidimensional:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad 2.3$$

En esta ecuación  $\alpha = (k/\rho c)$ ,  $f(x,t) = s(r,t)/k$  que es la fuente de calor, debida a la absorción de la radiación, donde  $\alpha$  es denominada difusividad térmica del material.

Cuanto mayor sea el valor de  $\alpha$ , tanto más rápida será la difusión a través del material. Un valor elevado de  $\alpha$  puede ser el resultado de un valor alto de la conductividad térmica, que indicará una elevada rapidez de transferencia de energía o de un valor bajo de la capacidad calorífica por unidad de volumen  $\rho c$ . Un valor bajo de capacidad calorífica significará que se absorberá dentro del material una cantidad menor a la energía en tránsito y será utilizada para aumentar la temperatura del material y por lo tanto habrá más energía saliendo del material.

### 2.3.2. Condiciones generales y condiciones a la frontera

Considerando la geometría de la figura 2.2, para resolver la ecuación de difusión en los tres medios, suponemos que tanto el gas como el soporte absorben la radiación incidente, de tal forma que la única región en la que existen fuentes de calor es en la muestra. Esto es más exacto para muestras opacas cuyos coeficientes de absorción óptico es mayor que el del aire. Suponemos también, que los espesores del gas y del soporte son mucho mayores que su longitud de difusión térmica. Así el conjunto de ecuaciones para este sistema, de acuerdo a la ecuación 2.3 es, (Ver figura 2.2)

$$\frac{\partial^2 \theta_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta_g}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad 2.4$$

$$\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta_s}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad 2.5$$

$$\frac{\partial^2 \theta_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \theta_b}{\partial t} = 0 \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \quad 2.6$$

Tomando en cuenta que la excitación es periódica tomaremos la solución de la parte temporal como armónica  $\theta(x,t) = \theta(x)e^{j\omega t}$  y  $f(x,t) = f(x)e^{j\omega t}$ , así se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones para este sistema.

$$\frac{\partial^2 \theta_g(x)}{\partial x^2} - \sigma_g^2 \theta_g(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad 2.7$$

$$\frac{\partial^2 \theta_s(x)}{\partial x^2} - \sigma_s^2 \theta_s(x) + f(x) = 0 \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad 2.8$$

$$\frac{\partial^2 \theta_b(x)}{\partial x^2} - \sigma_b^2 \theta_b(x) = 0 \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \quad 2.9$$

Respecto a la variación de la presión de la cámara fotoacústica es necesario calcular la expansión térmica de la capa adyacente de gas y de ahí la variación de presión en la celda, la cual constituye la señal fotoacústica. En la región del gas no existen fuentes de calor, de tal forma que la solución a la ecuación de difusión 2.7 es del tipo

$\theta(x) \sim \theta(0)e^{-\sigma t}$ . Utilizando las condiciones de frontera. en  $x = 0$ ,  $\theta_0 = \theta(0)$  y en  $x=l_g$ ,  $\theta(l_g) = 0$  se tiene:

$$\theta(x) = \theta_0 e^{-\sigma_g x} \quad 2.10$$

donde  $\sigma = (1 + j)\alpha_g$ ,  $\alpha_g = (\omega/2\alpha_g)^{1/2}$ , de aquí se observa que solamente una fina capa de gas de espesor  $2\pi\mu_g$  es la que responde al flujo de calor de la muestra hacia al gas. En base a la longitud de difusión térmica  $\mu_s$ , se puede clasificar cuando una muestra es térmicamente gruesa o fina. Térmicamente gruesa es una muestra cuyo espesor  $l_s$  es mayor que su longitud de difusión térmica ( $l_s \gg \mu_s$ ). Así, una onda térmica que se genera en una de las superficies, llegará fuertemente atenuada a la cara opuesta. Por lo contrario, una muestra térmicamente fina, es aquella con un espesor menor que su longitud térmica ( $l_s \ll \mu_s$ ). En este caso, una onda térmica generada en una de sus caras no sufrirá una atenuación considerable al llegar a la cara opuesta.

Teniendo en cuenta que la capa de aire adyacente a la muestra, funciona como un pistón acústico para el resto de la cámara de gas, entonces el problema está en encontrar la temperatura en la intercara muestra-gas. Esto se puede llevar a cabo resolviendo las ecuaciones de difusión para los tres medios (gas, muestra, soporte), usando el término de fuente adecuado para la región de la muestra y las condiciones de frontera en  $x = 0$  y  $x =$

$l_g$ , en  $x = -(l_s + l_b)$  (Ver figura 2.2). Considerando también las condiciones de contorno sobre la continuidad de flujo de calor en las fronteras y continuidad de temperatura, lo cual garantiza que no existe pérdida de calor en las intercaras, esto es:

$$k_i \frac{\partial \theta_i}{\partial x} = k_j \frac{\partial \theta_j}{\partial x} \quad 2.11$$

$$\theta_i = \theta_j \quad 2.12$$

Si se utilizan las condiciones frontera anteriores la expresión para  $\theta(x)$  es:

$$\begin{aligned}
\theta(x) = & \frac{-1}{2\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s x} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s x}]} \\
& \times \left\{ [(g-1)e^{\sigma_s x} - (g+1)e^{-\sigma_s x}] \right. \\
& \int_{-l}^x [(b+1)e^{\sigma_s(1+\xi)} - (b-1)e^{-\sigma_s(1+\xi)}] f(\xi) d\xi \\
& + [(b+1)e^{\sigma_s(1+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(1+x)}] \\
& \left. \int_x^0 [(g-1)e^{\sigma_s \xi} - (g+1)e^{-\sigma_s \xi}] f(\xi) d\xi \right\} \quad 2.13
\end{aligned}$$

haciendo  $x=0$  en la expresión anterior encontramos la temperatura en la intercara muestra-gas [17].

$$\theta(0) = \frac{\int_{-l}^0 [(b+1)e^{\sigma_s(1+\xi)} - (b-1)e^{-\sigma_s(1+\xi)}] f(\xi) d\xi}{\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}]} \quad 2.14$$

donde  $g = (k_g \sigma_g) / (k_s \sigma_s)$ ,  $b = (k_b \sigma_b) / (k_s \sigma_s)$ . Como convención, se tendrá presente que las variables  $b$  y  $g$  denotan las variables anteriormente definidas, en tanto que su uso como  $i=s$  para la muestra,  $i=g$  para el gas, e  $i=b$  para el soporte.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2.3.3 Absorción de Beer

En la ecuación 2.14 para obtener la temperatura  $\theta(0)$  es necesario especificar la naturaleza de la absorción óptica. Para esto consideramos  $I(x)$ , la intensidad de la radiación en la posición  $x$  dentro de la muestra. De acuerdo con la Ley de Beer tenemos:

$$I(x) = I_0 e^{\beta(\lambda)x} \quad 2.15$$

donde  $I_0$  es la intensidad en  $x=0$ ,  $\beta(\lambda)$  es el coeficiente de absorción óptico de la muestra dependiente de la longitud de onda de la radiación incidente. Suponiendo que toda la radiación absorbida en la profundidad  $x$  se convierte en calor, se tiene  $f(x) = dI/k_s dx = I_0 \beta \exp(\beta x) / k_s$ . Sustituyendo la función  $f(x)$  en la ecuación 2.14, se encuentra:

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{k_s [\beta^2 - \sigma_s^2]} \left[ \frac{(r-1)(b-1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad 2.16$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de absorción óptico,  $r = \beta/\sigma_s$  y  $\sigma_s = (1+j)a_s$ .

### 2.3.4 Señal fotoacústica

Una vez obtenida la temperatura en la intercara muestra-gas (Ver figura 2.2), se puede utilizar el perfil de la temperatura en el gas (Ecuación. 2.10) para obtener la temperatura media en la capa adyacente a la muestra. Obteniendo esta temperatura media, es posible determinar la expansión de la capa de espesor  $2\pi\mu_g$  dada por:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta(0)e^{-\sigma_s x} dx = \frac{\theta(0)e^{-j\pi/4}}{2\pi\sqrt{2}} \quad 2.17$$

Bajo esta hipótesis (gas ideal y una expansión isobárica), se encuentra el desplazamiento,  $\delta x$ , en la capa adyacente a la muestra.

$$\delta x = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\theta}}{T_0} \quad 2.18$$

Donde  $T_0$  es la temperatura ambiente. Suponiendo también que la capa de aire adyacente a la muestra comprime el gas restante, se encuentra que la variación de presión en la cámara es :

$$\delta P = \frac{2\pi\gamma P_0}{T_0 l_g a_g} \bar{\theta} \quad 2.19$$

donde  $P_0$  es la presión ambiente y  $\gamma$  es la razón entre los calores específicos del gas a presión y volumen constantes. Sustituyendo en la ecuación 2.17 se encuentra la expresión para la variación de la presión en la cámara fotoacústica:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0) e^{-j\pi/4}}{\sqrt{2} T_0 l_g a_g} \quad 2.20$$

Estas fluctuaciones de presión constituyen la señal fotoacústica, la cual se capta con ayuda de un micrófono y un amplificador electrónico, registrando su amplitud y fase.

## 2.4 LA CELDA ABIERTA

Para mediciones experimentales de la señal fotoacústica se puede montar una cámara cerrada como lo muestra la figura 2.2 ,pero también y para un montaje más práctico se puede utilizar un micrófono comercial de electreto y la cámara fotoacústica será la misma cavidad del micrófono. De esta manera se logra una celda de volumen mínimo, en la cual se evita la utilización de un medio transductor extra, lo que conduce a una mejor relación señal-ruido. Esta forma de detección de la señal fotoacústica la practicaron por primera vez Perondi, Miranda y H. Vargas en 1987 [19,20,21].

En la sección 7.3 se muestra la figura 7.7 donde se representa el arreglo experimental de esta celda, se le denomina abierta porque la muestra se encuentra expuesta al exterior y así las mediciones tienen lugar con incidencia trasera. De esta manera la variación de presión en la cámara (producida por la absorción de luz en la muestra y su conversión en calor, que se difunde hacia la cámara), da lugar a una deflexión en el diafragma del electreto, produciendo una variación en el espesor de la capa de aire entre el electreto y la placa inferior. Con esto, la membrana de electreto (cargada) induce una corriente a través del resistor, el cual está conectado a una base de un transistor de efecto de campo (FET), colocado en el mismo micrófono, en el cual es polarizado con una tensión de aproximadamente 3V. La tensión de salida del micrófono esta dada por:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\delta P}{\gamma P} \quad 2.21 \quad \text{®}$$

donde  $V_0$  es una constante y  $\tau_E$  es el tiempo característico de respuesta del micrófono, el cual experimentalmente es de 3 ms [21].

Para el caso en que la difusión térmica actúa como el mecanismo dominante en la señal fotoacústica con incidencia trasera para la celda abierta, se encuentra obteniendo la temperatura media en todo el espesor del gas de la cámara. Para frecuencias de modulación hasta 300 Hz el espesor de la cámara de gas  $l_g$  es menor a  $2\pi\mu_g$ . Así se encuentra la expresión 2.23 para señal registrada por el micrófono:

$$V = V_o \frac{j\omega\tau_E \beta_T l_s}{1 + j\omega\tau_E T_o l_s \sigma_g k_s \sigma_s} \frac{1 - e^{-\alpha l_s}}{\sinh(\sigma l_s)} \quad 2.21$$

Para altas frecuencias de modulación , en donde la muestra es térmicamente gruesa ( $\alpha_s l_s \gg 1$ ) el comportamiento de la señal respecto a la frecuencia de modulación tiene el siguiente comportamiento:

$$V = V_o \frac{\exp(-A_s \sqrt{f})}{\sqrt{1 + (4\pi f \tau)^2}} \quad 2.23$$

Y así del parámetro  $A_s$  del ajuste a los datos experimentales de señal fotoacústica contra frecuencia de modulación en Hz, se puede calcular la difusividad térmica, recordando que:

$$A_s = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad 2.24$$

Para una muestra térmicamente fina ( $\alpha_s l_s < 1$ ) la ecuación la ecuación 2.23 tendrá un comportamiento de :

$$V \approx A f^n \quad \text{con } n = -1.5 \quad 2.25$$

De esta manera se registran los datos en Amplitud de la señal como función de la frecuencia de modulación y se analiza el comportamiento de la curva para ver que mecanismo de generación de la señal fotoacústica es dominante. Para el caso de este trabajo se estudio el mecanismo por difusión en el régimen de muestra térmicamente gruesa.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 3

### LA RELAJACIÓN TÉRMICA CON ILUMINACIÓN CONTINUA

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

La difusividad térmica como se definió en el capítulo anterior es  $\alpha=k/\rho C$  donde esto implica conocer la conductividad térmica a través del producto  $\rho C$  (Capacidad calorífica por unidad de volumen). El método para medir la difusividad térmica por medio de la señal fotoacústica es un método experimental puntual y muy exacto, por lo tanto el método de medición de  $\rho C$  también debe serlo, para asegurar la exactitud de la medición.

#### 3.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA POR UNIDAD DE VOLUMEN

##### 3.2.1 Análisis Cualitativo

La técnica utilizada en este trabajo para determinar la capacidad calorífica por unidad de volumen se basa en un fenómeno físico muy simple: el comportamiento de un sólido cuando es iluminado continuamente.

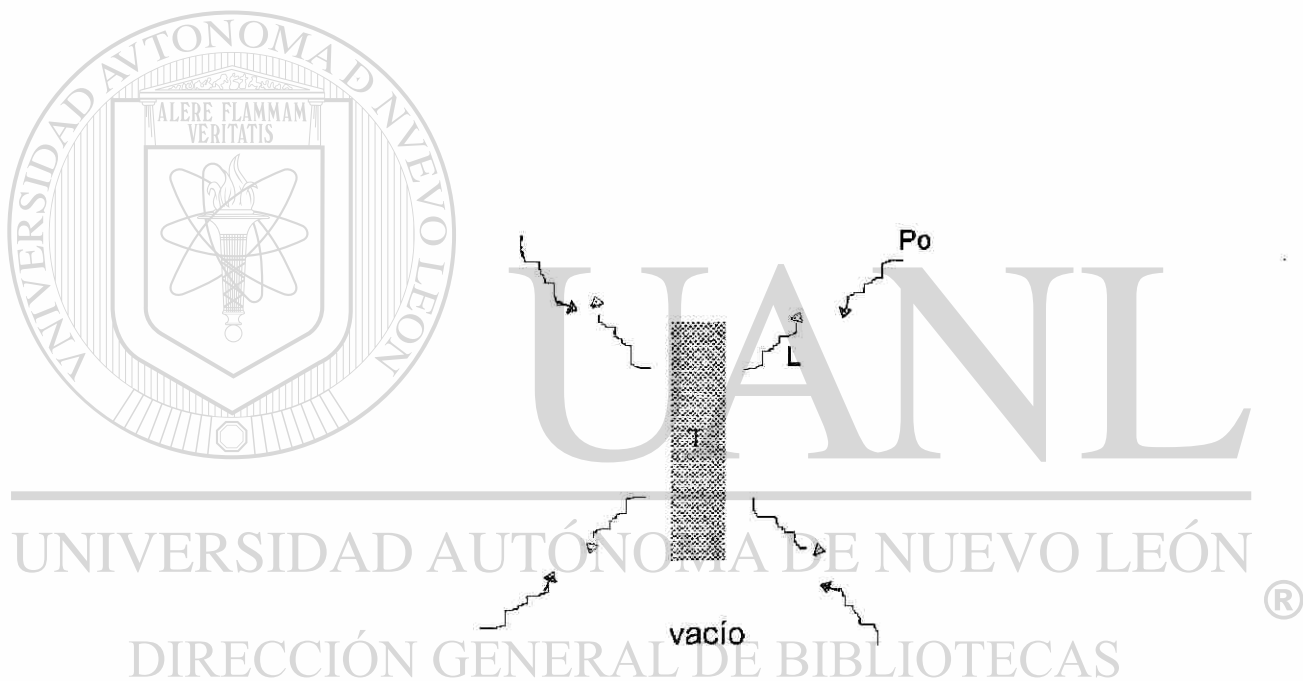
Las Figura 3.1 b muestra esquemáticamente lo que sucede. El tamaño de las flechas ( $\rightarrow$ ) en la figura es proporcional a la potencia incidente de luz (la intensidad luminosa que incide es siempre la misma) y la potencia irradiada ( $\leftarrow$ ) ( la luz emitida por la muestra es creciente conforme aumenta la Temperatura).

Recordemos que la materia, por el hecho de tener una determinada temperatura  $T$ , irradia fotones de acuerdo a la ley de Stefan-Boltzmann  $L \propto T^4$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta del material y  $L$  es la potencia luminosa del mismo, es decir la energía por unida de tiempo y unidad de área (Figura 3.1 a). Cuando el material es



iluminado continuamente, si la luz es absorbida entonces el material aumenta su temperatura.

A medida que pasa el tiempo, el material continua elevando su temperatura, y entonces aumenta también la radiación fotónica. Sin embargo este aumento no es indefinido ya que se llega el momento de un cierto equilibrio, en que los fotones irradiados por el material igualan en potencia a los incidentes en el mismo. En este punto se llega a una temperatura constante en función del tiempo.



**Figura 3.1a. Muestra a una temperatura  $T$  la cual irradia fotones con una potencia luminosa  $L$ , irradiada por una fuente de calor de potencia incidente  $P_o$**

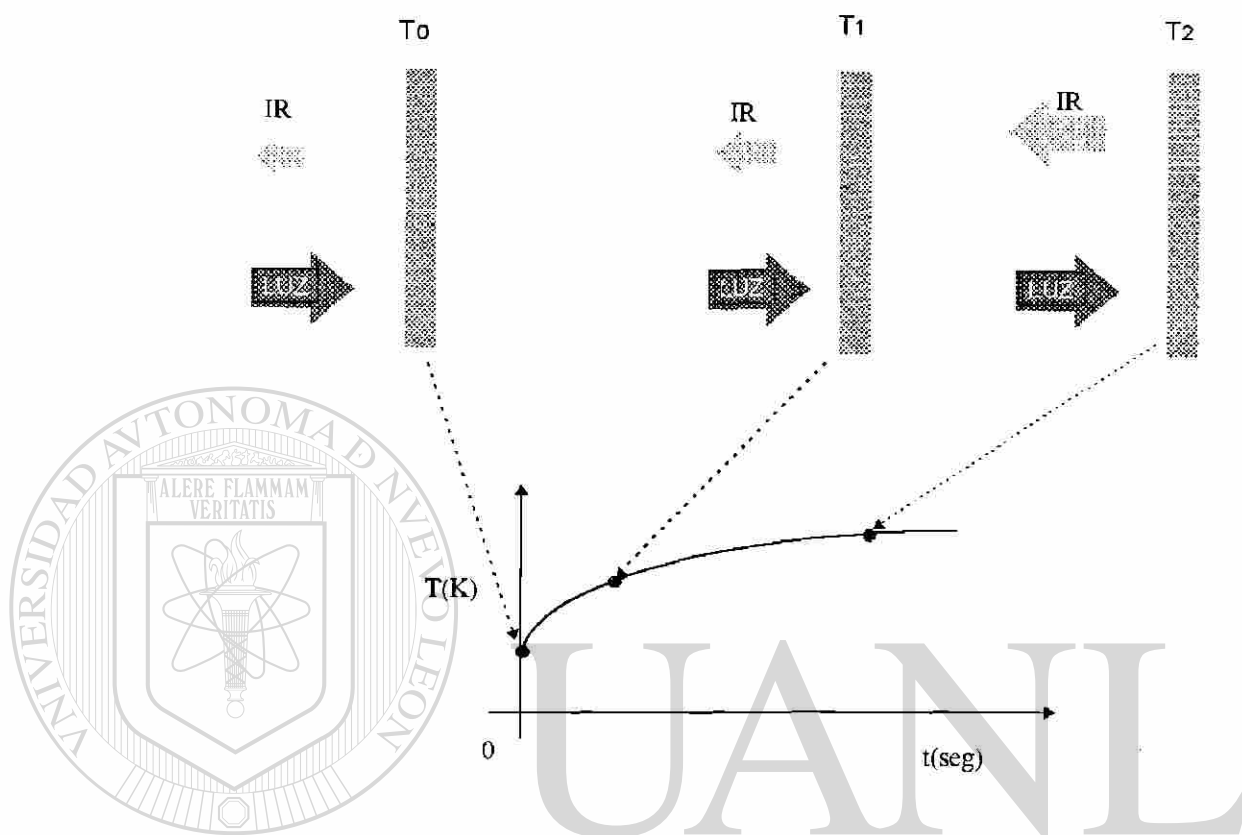


Figura 3.1 b. Aumento de la temperatura por irradiación continua

### 3.2.2 Análisis Cuantitativo

El análisis cuantitativo de la figura 3.1 b permite la determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen, como se verá a continuación.

En una muestra sólida totalmente aislada en vacío y que es irradiada por una fuente de calor ( Figura 3.1 a ), la diferencia de la potencia incidente ( $P_0$ ) y la potencia perdida por radiación ( $L$ ), da un balance de energía de acumulación de calor con respecto al tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} = P_0 - L \quad 3.1$$

Donde  $L$  está dado por

$$L = A \epsilon \sigma (T^4 - T_o^4) \quad 3.2$$

siendo  $A$  el área total de la muestra,  $A = 2a + 2\pi r l \approx 2a$ ,  $a$  es el área de la base,  $l$  es el espesor de la muestra,  $\epsilon$  su emisividad, que para muestras opacas  $\epsilon = 1$ ;  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $\sigma = 5.67 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2\text{K}^4$ ,  $T$  la temperatura de la muestra y  $T_o$  la temperatura ambiente. Escribiendo  $T = T_o + \Delta T$ , considerando el límite cuando  $\Delta T \ll T_o$ , obtenemos:

$$T^4 = (T_o + \Delta T)^4 = T_o^4 + 4T_o^3 \Delta T + \dots \quad 3.3.$$

sustituyendo en la ecuación 3.2

$$L = A \epsilon \sigma (T^4 - T_o^4) \approx \eta \Delta T \quad 3.4$$

Donde se define el parámetro  $\eta = 4A \epsilon \sigma T_o^3$ . Si consideramos el Volumen ( $V$ ), densidad ( $\rho$ ) y el calor específico ( $C$ ) para la muestra sólida, constantes con respecto al tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} = V \rho C \frac{d\Delta T}{dt} \quad 3.5 \quad \text{®}$$

La solución a la ecuación en la condición inicial  $\Delta T(0) = 0$  queda:

$$\Delta T(t) = \frac{P_o}{\eta} (1 - e^{-t/\tau_s}) \quad 3.6$$

donde :

$$\tau_s = \frac{l \rho C}{8 \epsilon \sigma T_o^3} \quad 3.7$$

la ecuación 3.7 expresa un tiempo característico ( $\tau_s$ ), el cual observando la ecuación 3.6 es cuando la diferencia de temperaturas alcanza el 63 % de la relación  $Po/\eta$ , y  $l$  es el espesor de la muestra. Así el producto puede ser medido puntualmente con un montaje experimental donde las muestras tengan áreas entre 1 y 3 cm<sup>2</sup>, espesores entre 100 y 300  $\mu\text{m}$  y como fuente de radiación un haz de luz colimado. Todo esto respetando que la muestra se encuentre térmicamente aislada en vacío y tomando lecturas con un termopar de mediciones muy puntuales y de contacto con la muestra.

Analizando la ecuación 3.6 vemos que a tiempos muy grandes la diferencia de temperaturas llega a un estado estable, y de la ecuación 3.1 tenemos que  $L=Po$ . Si ahora se interrumpe la iluminación entonces sólo se tendrá pérdidas de energía por radiación, esto es:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -L \quad 3.8$$

Por lo tanto la temperatura disminuirá de la siguiente forma:

$$V\rho C \frac{d\Delta T}{dt} + \eta\Delta T = 0 \quad 3.9$$

de donde:

$$\Delta T(t) = \frac{Po}{\eta} e^{-t/\tau_s} \quad 3.10$$

donde  $Po/\eta$  es la variación máxima de temperatura. De la curva experimental, las ecuaciones 3.6 y 3.10 se ajustan los parámetros para evaluar el producto  $\rho C$  de  $\tau_s$ .

## CAPÍTULO 4

### MATERIALES CERÁMICOS

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos, que se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, son compuestos y soluciones complejas que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Comúnmente los cerámicos son duros, frágiles, con un alto punto de fusión y baja conductividad térmica y eléctrica; adecuada estabilidad química y térmica, y alta resistencia a la compresión.

Los materiales cerámicos tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde la alfarería hasta materiales refractarios, imanes, artículos para la industria eléctrica y abrasivos. El uso de la cerámica de alta tecnología va desde recubrimientos de alta calidad de aplicación específica, hasta los superconductores.

#### 4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS CERÁMICOS

De acuerdo a su aplicación los materiales cerámicos se pueden clasificar en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales de uso específico en ingeniería. Generalmente los cerámicos tradicionales están constituidos de tres componentes básicos: arcilla, sílice (pedernal) y feldespato. Ejemplos de cerámicos tradicionales son los ladrillos y tejas utilizados en las industrias de la construcción y las porcelanas eléctricas de uso en la industria eléctrica. Los cerámicos ingenieriles, por lo contrario, están constituidos, típicamente, por compuestos puros o casi puros tales como óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), carburo de silicio (SiC), y nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ).

La investigación de nuevos materiales cerámicos va orientada hacia el desarrollo de cerámicos de uso específico en ingeniería. Las propiedades de los nuevos materiales cerámicos se deben a la dependencia de la pureza química de los mismos y su arreglo molecular. Así,

propiedades tales como resistencia a altas temperaturas, alta estabilidad mecánica y química, son los que determinan generalmente el éxito de los materiales refractarios, que son ejemplo de cerámicos de alta tecnología.

Los materiales cerámicos también pueden ser clasificados en no cristalinos y cristalinos. Los vidrios son materiales que durante el proceso de enfriamiento, se solidifican sin cristalizarse. Así mismo los cerámicos cristalinos se subclasifican según sea el tipo de reticulación que tomen sus constituyentes elementales en la red cristalina, nombrando su estructura típica según estructuras bien conocidas y estudiadas, como la estructura blanda de cinc ( $ZnS$ ) que presentan algunos semiconductores como el  $CdS$ ,  $InAs$ ,  $InSb$ ,  $ZnSe$ . También están las estructuras cristalinas típicas de fluorita ( $CaF_2$ ), la estructura cristalina del corindón ( $Al_2O_3$ ), la perovskita ( $CaTiO_3$ ) y la estructura cristalina de la espinela ó espinel ( $MgAl_2O_4$ ). Dentro de estas subclasificaciones existen modificaciones, pero serían solo algunas de las estructuras cristalinas típicas que se presentan en los cerámicos.

### 4.3 MATERIALES REFRACTARIOS

Los refractarios son materiales que tienen alta resistencia a esfuerzos, estabilidad mecánica y son químicamente inertes a temperaturas del orden de  $1400^\circ C$ . Estos juegan un rol clave en muchas industrias tales como en la manufactura del hierro y acero, vidrio y cemento, donde son usados como recubrimientos interiores de hornos. Las características de ser inertes y sus altos puntos de fusión solamente se explican a través del conocimiento de los enlaces químicos, diagramas de fases, cinética y microestructura del material.

#### 4.3.1 Microestructura.

Los refractarios son cuerpos cristalinos los cuales contienen una o más fases cristalinas y frecuentemente también una fase líquida o vítrea. Las propiedades físicas tales como resistencia a esfuerzos dependen del tamaño y forma de los cristales, de la naturaleza del enlace

entre el cristal y a alguna fase líquida presente. Estas características son conocidas en conjunto como microestructura del cuerpo refractario[22].

La principal técnica para el estudio de la microestructura es la microscopía óptica (MO), así como la microscopía electrónica de barrido (MEB). La ventaja del MEB sobre el MO es que las superficies rugosas y fracturas pueden ser examinadas con una mayor profundidad de campo, que en una imagen de una muestra previamente pulida, atacada y analizada en MO. Además con el SEM se pueden obtener mayores magnificaciones (hasta 300000 x).

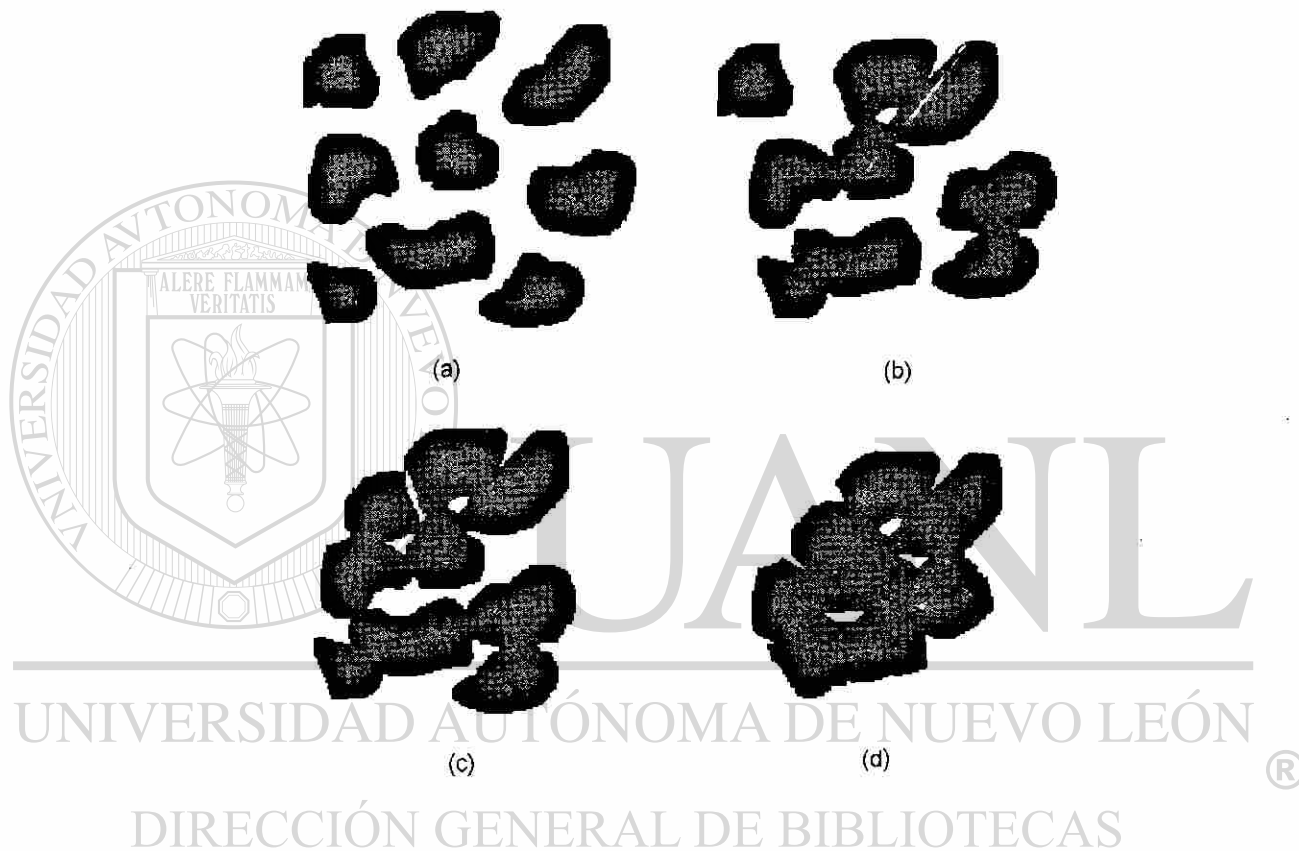
#### 4.3.2. Tamaño y crecimiento de grano

En el calentamiento de un cuerpo cristalino a altas temperatura, el tamaño promedio del cristal se incrementa gradualmente. Pequeños granos o cristales desaparecen y otros más grandes son obtenidos a partir de éstos. El crecimiento de grano es un proceso importante en la reducción y eliminación de porosidad de los cuerpos refractarios.

#### 4.3.3 Sinterización

La sinterización es normalmente nombrado al proceso de densificación de un cuerpo cristalino, con o sin presencia de fase líquida para ayudar al transporte de materia. Se inicia con un material finamente pulverizado, preferiblemente en una forma compacta. La sinterización ocurre al calentar a temperaturas cercas y por debajo del punto de *solidus*. Por arriba del punto de *solidus* ocurre una fusión parcial, la presencia de fase líquida actúa como un medio de transporte de materia de un grano a otro. Durante las etapas iniciales de la sinterización en la temperatura de subsolidus, un incremento en las áreas de contacto entre las partículas ocurre con el tiempo. Un “cuello” se forma entre los granos el cual tiende a engrosar y a jalar los cristales que están más cerca, así como a incrementar la densidad del cuerpo. Con el incremento del tiempo y de la temperatura, el encogimiento del cuerpo continua y los poros entre las partículas son cada vez más pequeños y pierden su conectividad. Si estos poros pueden reducirse a un tamaño cero o ser “barridos” de la superficie del cuerpo por crecimiento de grano, entonces la densidad promedio del cuerpo logra la densidad real o densidad del

crystal. Las diferentes etapas en el proceso de sinterización se muestran esquemáticamente en la figura 4.1.



**Figura 4.1. Etapas progresivas de la sinterización, comenzando de (a) una mezcla de polvos pobremente compactada a (b) una etapa inicial de contacto entre los granos, pasando a una etapa de (c) formación de poros debido a una red tridimensional de las partículas conectadas, y esto da forma a (d) un sólido de poros independientes.**



#### 4.3.4 Punto de Fusión

Los materiales refractarios tienen altos puntos de fusión debido a sus fuertes enlaces interatómicos. Enlaces iónicos y covalentes se presentan en los refractarios. En los enlaces iónicos de los refractarios, es un requerimiento esencial que la energía de la red cristalina sea alta, de la ecuación 4.1 la energía de la red,  $U$ , está dada por [22]:

$$U \propto \frac{Z_+ Z_-}{r_e} \quad 4.1$$

en la cual  $Z_+$ ,  $Z_-$  son las cargas de los iones y  $r_e$  es la distancia interatómica entre los núcleos del anión y del catión. Pero el factor más importante en la  $U$  es el producto de las cargas iónicas ( $Z_+ Z_-$ ). Por ejemplo, en la comparación de un haluro alcalino y un óxido alcalinotérreo, ambos tienen la estructura cristalina de sal de cloruro de sodio y con similar valor de  $r_e$ , pero la energía del óxido es casi de cuatro veces mayor que la del haluro. Esto es demostrado por comparación de los puntos de fusión; por ejemplo NaCl, 800°C : MgO, 2800°C. Una regla para que los materiales tengan altos puntos de fusión es que por lo menos uno o preferentemente ambos iones sean multivalentes. Otros ejemplos son el  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $ZrO_2$ .

La influencia de la distancia interatómica en los materiales refractarios puede ser vista por comparación de los puntos de fusión de óxidos alcalinotérreos, los cuales presentan un arreglo cristalino igual al de cloruro de sodio (excepto el BaO) :

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Óxido	Temperatura de fusión [°C]	$r_e$ [Å]
MgO	2800	$r_e = 2.12$
CaO	2580	$r_e = 2.40$
SrO	2430	$r_e = 2.56$
BaO	1923	$r_e = 2.76$

Consideraciones similares se aplican a los materiales refractarios en los cuales sus enlaces son principalmente covalentes, se forman enlaces fuertes, en tres dimensiones o en estructuras reticuladas.

#### 4.4 ESPINEL

La familia de los espinel comprende una amplia variedad de compuestos cuya estructura característica es una estructura cúbica compacta con intersticios tetraédricos y octaédricos llamada ‘espinel’. El nombre proviene del italiano *spinella*, diminutivo de *spina* (espina), debido a la forma de los cristales puntiagudos similares a espinas.

Muchos óxidos magnéticos comercialmente importantes presentan la estructura espinel. El espinel ‘padre’ es el espinel  $MgAl_2O_4$  (Magnesia-Alumina). Éste tiene un arreglo cúbico centrado en las caras de los iones de óxido, con iones  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  en intersticios tetraédricos y octaédricos, respectivamente y con un parámetro de red de 8.08 Å. Existen más de un ciento de compuestos con la estructura espinel reportados hoy en día. La mayoría son óxidos. Algunos son sulfuros, selenuros y telururos. Unos pocos son haluros. Varios cationes diferentes pueden ser introducidos dentro de la estructura de espinel y muchas combinaciones de cargas son posibles.

La celda unitaria de espinel contiene ocho moléculas de  $MgAl_2O_4$  ( $Z=8$ ), u ocho iones de  $Mg^{2+}$ , 16 iones de  $Al^{3+}$ , y 32 de iones de  $O^{2-}$ , con un total de 56 iones, la figura 4.2 representa la estructura cristalina del espinel [23].

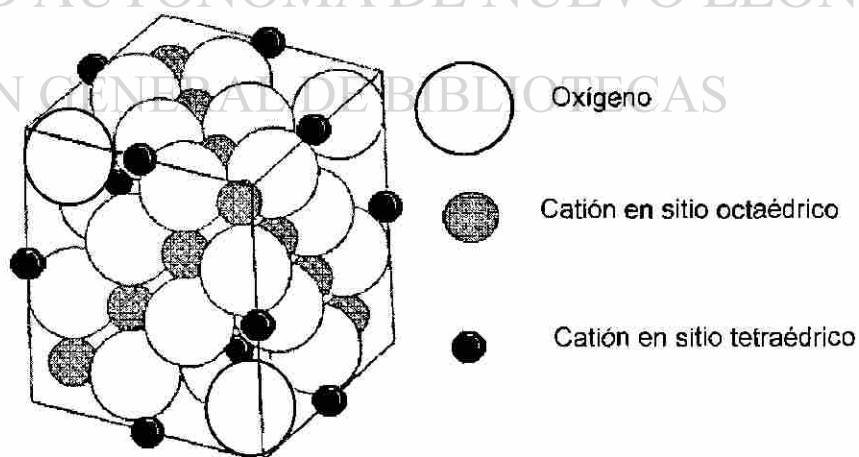
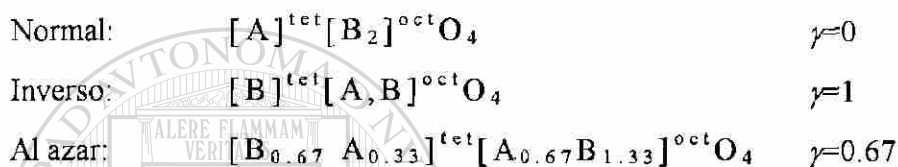


Figura 4.2 Estructura Cristalina del espinel  $MgAl_2O_4$ .

Así la estructura de espinel es determinada por una configuración de los espacios entre los grandes en iones oxígeno en donde son insertados los pequeños cationes tri y bivalentes. También es posible el intercambio de iones bivalentes por iones trivalentes, llamándose este tipo *espinel inverso*. Si de la fórmula  $AB_2O_4$  con cationes bivalentes tipo A en los intersticios tetraédricos y los cationes trivalentes tipo B en los intersticios octaédricos es llamado espinel normal, como el  $MgAl_2O_4$ . Algunas veces la distribución de cationes varía con la temperatura. La distribución de cationes puede ser cuantificada de un modo simple usando el parámetro  $\gamma$  el cual corresponde a la fracción de iones A en sitios octaédricos:



#### 4.5 RUTAS DE REACCIÓN DEL $MgAl_2O_4$

Del sistema reactivo de polvos de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  se produce actualmente en la industria de refractarios el espinel  $MgAl_2O_4$  y esto de acuerdo al diagrama de fase en equilibrio para el sistema  $MgO$  y  $Al_2O_3$ , figura 4.3 .

Es posible obtener espinel de la siguiente reacción:



De una razón molar de reactivos 1:1 es posible obtener  $MgAl_2O_4$  estequiométrico el cual tiene un punto de fusión de  $2135^\circ C$ . Revisando el diagrama de equilibrio para el sistema  $MgO-Al_2O_3$  se observa que el espinel  $MgAl_2O_4$  es formado en un amplio rango de composiciones fuera de la relación estequiométrica de los reactivos.

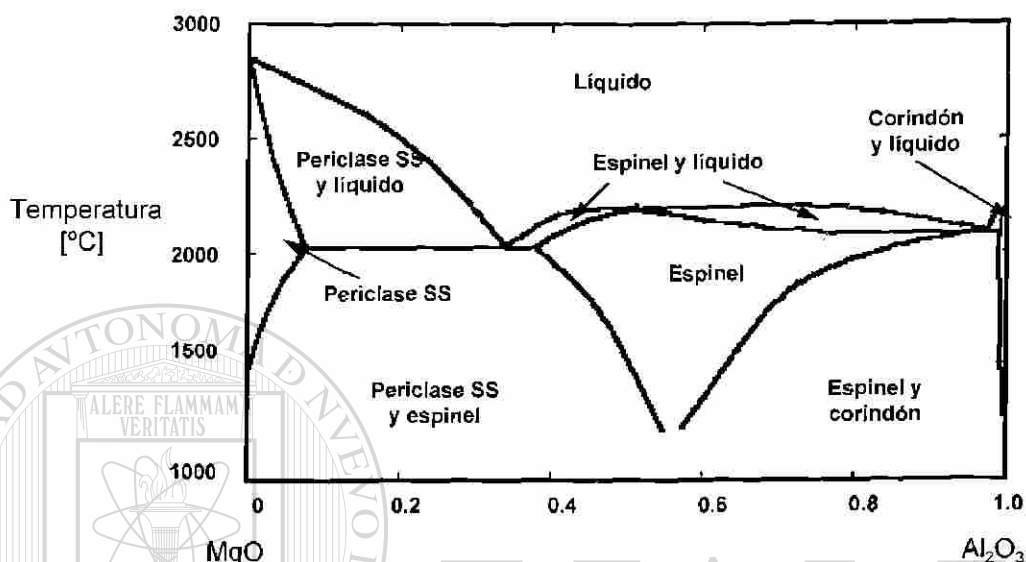


Figura 4.3 Diagrama de equilibrio para el sistema  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

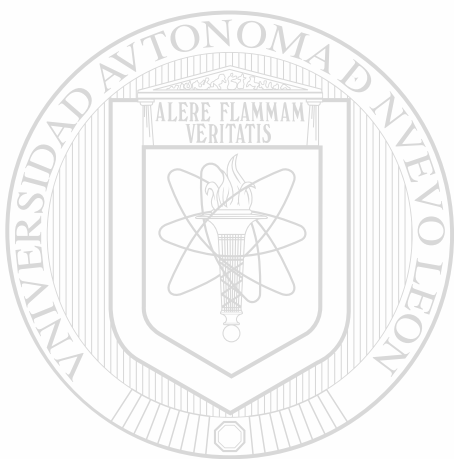
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

También es posible obtener el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como producto de reacción de un sistema ternario de reactivos como el compuesto de  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  y representarlo en un diagrama ternario como en la figura 4.4. Donde las isoterms nos indican las líneas donde se presenta la fase líquida del sistema. La interacción del  $\text{CaO}$  como tercer compuesto ayuda a disminuir la temperatura de fusión de la mezcla respecto al sistema binario  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , contribuyendo grandemente a aspectos cinéticos de la reacción en estado sólido y por lo tanto a un ahorro de energía al necesitar temperaturas más bajas. La naturaleza de los reactivos  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$

generalmente son obtenidos de sus minerales carbonatados, esto da la oportunidad económica de una propuesta de ruta de reacción para obtener  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , como la siguiente:



Donde la estequiometría del compuesto producto que contenga el elemento calcio, dependerá de la razón de reactivos y siguiendo un equilibrio de acuerdo al diagrama de fase ternario de la figura 4.4 [24].

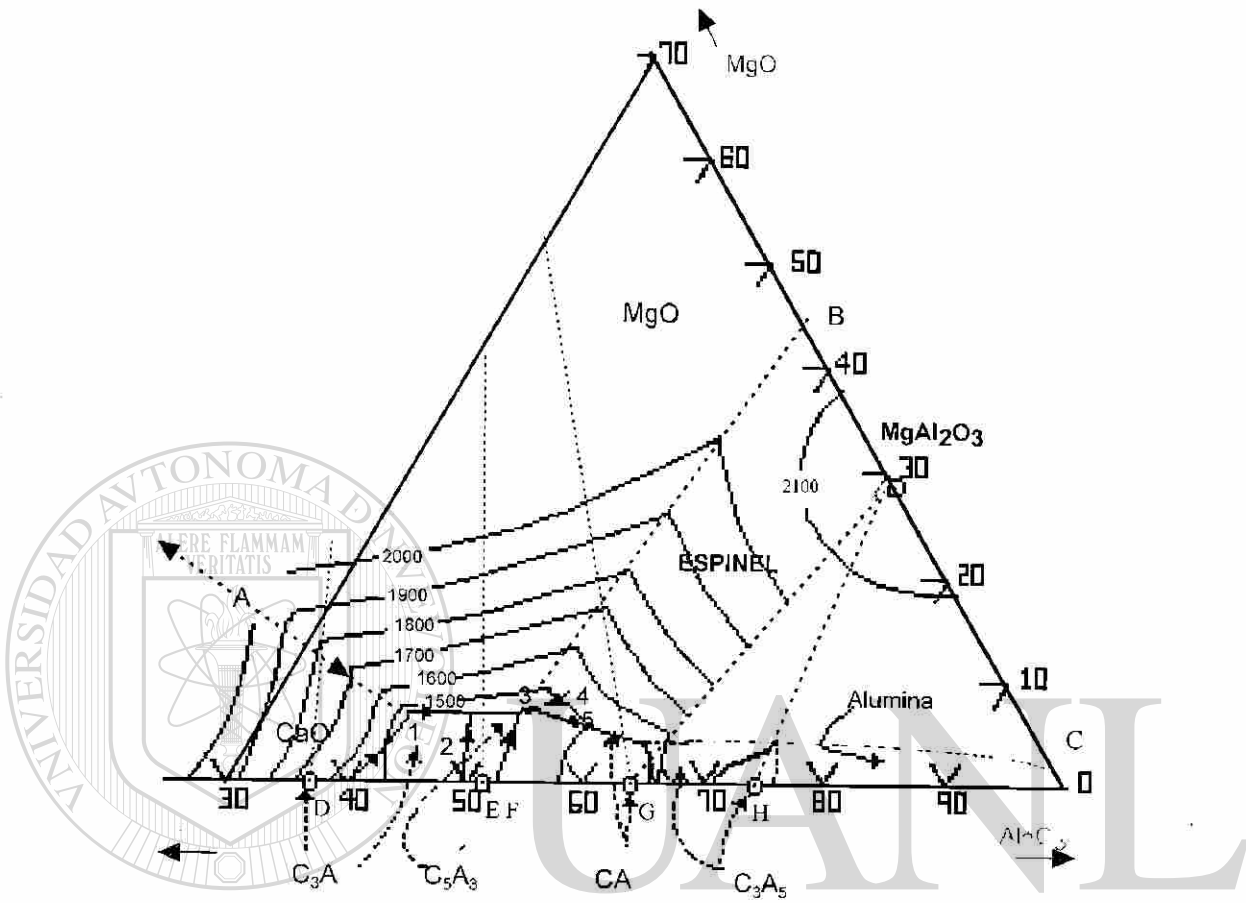


# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 4.4 Sistema CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 4.1 Puntos de fusión de mezclas de fases presentes en diagrama de figura 4.4;**  
**C= CaO, M=MgO, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Punto	Fases	% CaO	% MgO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura (°C)
A	C, M	67.0	33.0		2300
B	M, MA		45.0	55.0	2030
C	MA, A		2.0	98.0	1925
D	C, C <sub>3</sub> A	59.0		41.0	1535
F	C <sub>3</sub> A <sub>5</sub> , C <sub>5</sub> A <sub>3</sub>	50.0		50.0	1395
G	CA, C <sub>3</sub> A <sub>5</sub>	33.5		66.5	1590
H	C <sub>3</sub> A <sub>5</sub> , A	24.0		76.0	1700
1	M, C, C <sub>3</sub> A	51.5	6.2	42.3	1450
2	M, C <sub>3</sub> A, C <sub>5</sub> A <sub>3</sub>	46.0	6.3	47.7	1345
3	M, C <sub>5</sub> A <sub>3</sub> , CA	45.7	6.7	52.4	1370
4	M, MA, CA	45.7	6.9	52.4	1370
5	MA, CA, C <sub>3</sub> A <sub>5</sub>	33.3	3.5	63.2	1550
6	C <sub>3</sub> A <sub>5</sub> , MA, A	21.0	5.0	74.0	1680

**Tabla 4.2 Puntos de fusión de fases presentes en diagrama de figura 4.4 .**

Fase	% CaO	% MgO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura (°C)
5CaO•3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.8		52.2	1455
CaO•5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.4		64.6	1600
3CaO•5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.8		75.2	1720
MgO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		28.4	71.6	2135
3CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.2		37.8	1535
MgO		100.0		2800
CaO	100.0			2570
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100.0	2050

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 5

### LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

La mayoría de los métodos de preparación de sólidos cristalinos están dirigidos a reacciones en estado sólido a partir de una mezcla de reactivos sólidos. En la sinterización de espinel  $MgAl_2O_4$  a partir de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  está ampliamente reportado [23] que en la cinética de reacción el mecanismo dominante es la difusión, esto en calentamiento convencional. Si la reacción se produce por irradiación con microondas el mecanismo cambiará debido a que la reacción se lleva a cabo en un tiempo muy corto [10].

#### 5.2 TEORÍA CINÉTICA

##### 5.2.1 Mecanismo

Generalmente en los sólidos es necesario calentar a alta temperatura, entre 1000 y 1500 C, para que alguna reacción se lleve a cabo a una rapidez considerable.

En la discusión de los factores que influyen en una reacción en estado sólido nos referiremos a la reacción de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  en una razón molar de 1:1, para formar espinel  $MgAl_2O_4$  [25].

Desde el punto de vista termodinámico, el  $MgO$  y la  $Al_2O_3$  pueden reaccionar a temperaturas bajas, pues la energía libre de Gibbs es negativa y el proceso es endotérmico, la rapidez de reacción es muy lenta a temperaturas bajas.

El espinel  $MgAl_2O_4$  tiene una estructura cristalina que muestra similitudes y diferencias con las estructuras cristalinas del  $MgO$  y  $Al_2O_3$ . Ambos, el  $MgO$  y el espinel tienen un arreglo cúbico simple de los Oxígeno, y en cambio la estructura cristalina del  $Al_2O_3$  tiene un arreglo hexagonal compacto con los iones de Oxígeno. El ion  $Al^{3+}$  ocupa

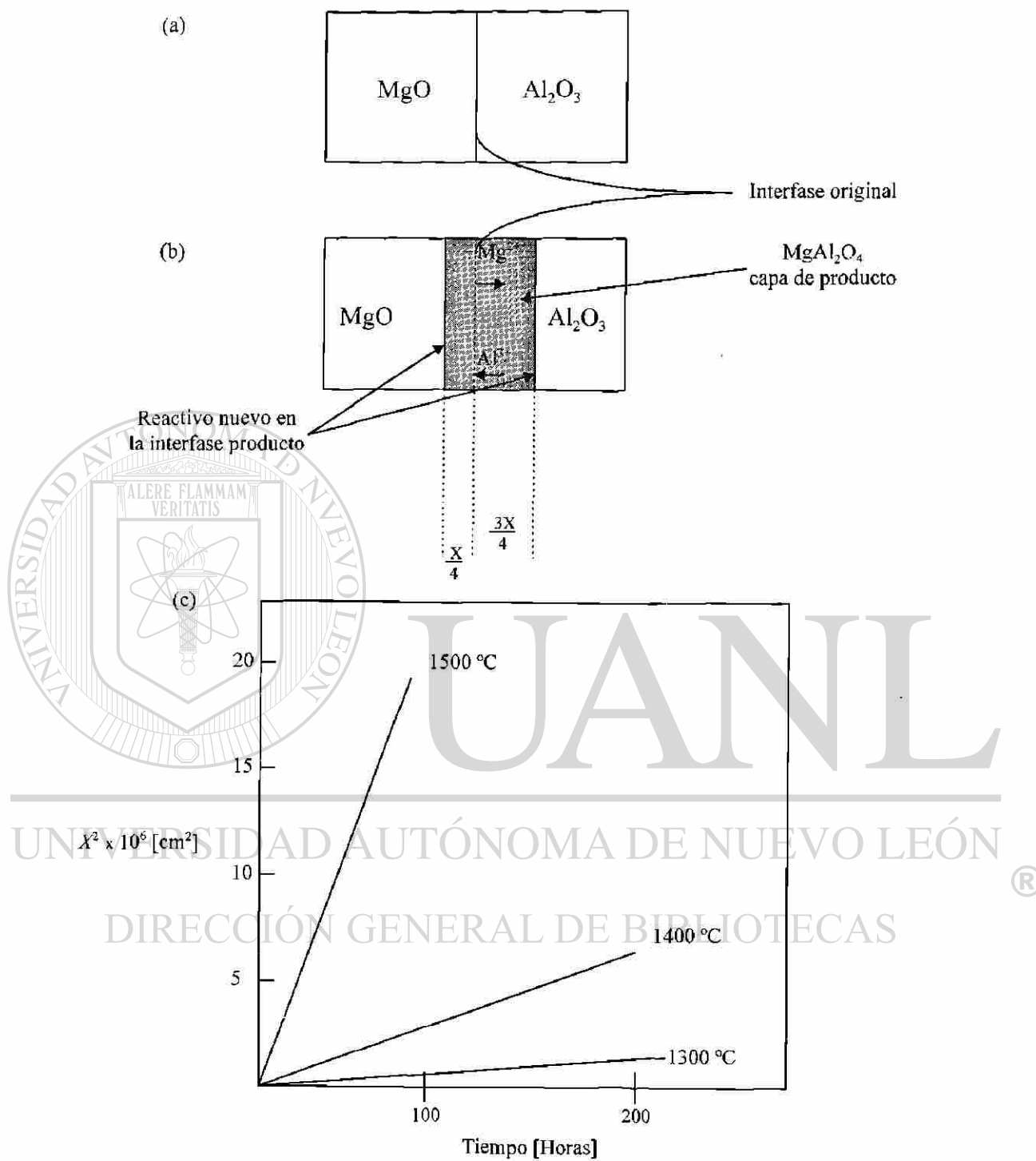


sitios octaédricos dentro de espinel como en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que el ion  $\text{Mg}^{2+}$  está en sitios octaédricos en el  $\text{MgO}$  y en tetraédricos en el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Para apreciar por qué las reacciones en estado sólido se llevan a cabo con gran dificultad y solo a altas temperaturas consideremos las reacciones de dos cristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales están en contacto íntimo a través de una cara compartida (Figura 5.1 a). Después de un tratamiento de calentamiento apropiado el cristal parcialmente forma una capa de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en la interfase como se muestra en la figura 5.1 b.

El primer paso de la reacción es la formación de un núcleo de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Esta nucleación es difícil debido a las considerables diferencias en las estructuras entre reactivos y el producto; a la gran cantidad de reorganizaciones estructurales que esto involucra en la formación del producto, enlaces que deben ser rotos y reformados; y la migración de átomos en distancias considerables a escala atómicas tales como  $\text{Mg}^{2+}$  en el  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales están normalmente bien acomodados y atrapados en sus sitios apropiados en la red; y a la dificultad para que éstos salten a un sitio vacío en un sitio adyacente. A muy altas temperaturas tales iones tienen suficiente energía térmica para disponerlos ocasionalmente a dar un salto de su sitio normal de la red y difundir a través del cristal. En suma, además de la nucleación del  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  probablemente se involucre alguna reorganización de los iones de oxígeno en los núcleos de sitios potenciales junto con el intercambio de iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  a través de la interfase de los cristales de  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aunque la nucleación es un proceso difícil, le sigue el crecimiento de la capa de producto, de tal manera que la reacción siga ocurriendo y que el crecimiento de la capa de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  contra la difusión de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  pueda ocurrir a través de la capa de producto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (figura 5.1 b), esto entre el  $\text{MgO}$  y el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; y entre el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Si asumimos que el paso limitante de la reacción es la rapidez de difusión de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  para formar estas interfaces, la rapidez de difusión es lenta, manteniendo altas temperaturas, la reacción se llevará a cabo muy lentamente y más aún con la disminución del crecimiento de la capa de espinel.



**Figura 5.1 (a) Cristales reactivos de MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Migración de Iones Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> a través de las interfases. (c) Gráfico de espesor al cuadrado de producto espinel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contra tiempo a diferentes temperaturas.**

### 5.2.2 La ecuación de rapidez de reacción

Un detallado estudio de la cinética de cristales de NiO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar espinel de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [23], ha demostrado que la interdifusión de cationes a través de la capa producto de espinel controla la reacción. En un caso simple de difusión de red a través de una capa plana, la difusión estará gobernada por la ley de rapidez parabólica de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-1}$$

5.1

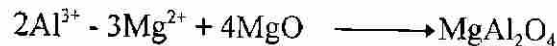
$$x = (Kt)^{1/2}$$

Donde  $x$  es la cantidad de reacción (aquí igual al espesor de crecimiento de la capa de espinel),  $t$  es el tiempo,  $k$  y  $K$  son constantes de rapidez. Esto es una muestra de que la rapidez de formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es una adecuada ecuación para la medición del espesor  $x$  de la capa producto de espinel, como en la figura 5.1 b, en función del tiempo. Los resultados son presentados para tres temperaturas en la figura 5.1 c,  $x^2$  es graficada contra el tiempo y gráficos de líneas rectas son obtenidas con pendientes iguales a  $K$ . La reacción ocurre más rápidamente con el incremento de la temperatura, como se espera. La energía de activación de acuerdo a la ley de Arrhenius se obtiene graficando  $\log K$  contra  $1/T$  y calculando la pendiente.

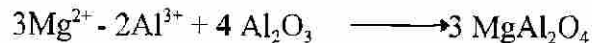
### 5.2.3 Mecanismo de la reacción de Wagner.

El mecanismo de la reacción entre el MgO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> descrito a cerca de lo que involucra la contradifusión de los iones Mg<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> a través de la capa producto seguida por una reacción en las dos interfaces reactivos-producto, es conocido como mecanismo de Wagner. En orden de mantener el balance de cargas, por cada 3 iones de Mg<sup>2+</sup> los cuales difunden del lado derecho de la interfase (figura 5.1 b) dos iones de Al<sup>3+</sup> deben difundir de la cara izquierda de la interfase. Las reacciones que ocurren en las dos interfases puede ser escritas idealmente como:

(a) Interfase MgO/ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



(b) Interfase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) La reacción global



De esto sabemos que la reacción b produce 3 veces más producto espinel que la reacción a y de esta manera la interfase de la cara derecha puede crecer o moverse tres veces que la velocidad de la cara de la interface izquierda.

De este análisis se obtiene entonces que son tres los factores importantes los que influyen en la rapidez de reacción entre sólidos; el área de contacto entre los reactivos sólidos y la modificación de las áreas de las superficies, la rapidez del producto, y la rapidez de difusión de los iones a través de las fases.

Cuando en sistemas donde los reactivos son carbonatos de magnesio (MgCO<sub>3</sub>) y alúmina utilizando carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), como fundente el mecanismo anterior se aplica a partir de los 850 °C, cuando los gases de CO<sub>2</sub> son emitidos, dejando los óxidos correspondientes de los carbonatos seguir con la reacción en estado sólido.

### 5.3 TEORÍA CINÉTICA POR MICROONDAS.

La naturaleza del calentamiento por microondas para aplicaciones en reacciones en estado sólido propone diversos mecanismos físicos mediante los cuales, la energía puede transferirse desde la microonda hacia los materiales absorbedores de ella.

Los mecanismos de transferencia de energía dependen, de la respuesta del material a la radiación. Si esta provoca una reacción química entramos entonces al campo de la fotoquímica que estudia el efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de la rapidez y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de

radiaciones, donde una rapidez de reacción fotoquímica depende de la intensidad de la radiación incidente [26].

De las teorías de calentamiento de materiales aislantes A.C. Metaxas y R.J. Meredith proponen la teoría de Polarización [27], que es la interacción de un campo eléctrico con un dieléctrico que tiene su origen en la respuesta de las cargas al campo aplicado. El desplazamiento de estas cargas de su posición de equilibrio se incrementa al inducir dipolos los cuales responden al campo aplicado. Tal polarización inducida se incrementa principalmente en el desplazamiento de electrones alrededor de los núcleos (polarización electrónica) o debido a la núcleos atómicos y a una no igual distribución de cargas en la formación de la molécula (polarización atómica). En adición a los dipolos inducidos existen dieléctricos conocidos como dieléctricos polares. Estos contienen dipolos permanentes debidos a la distribución asimétrica de un patrón de cargas distinto en una molécula la cual tiende a reorientarse bajo la influencia de un campo eléctrico variable, el cual da lugar a un incremento en la orientación de polarización. Finalmente otra fuente de polarización surge de un fortalecimiento de la carga entre los componentes en sistemas heterogéneos, llamados espacios interfaciales de carga o polarización Maxwell-Wagner. La figura 5.2 muestra una representación esquemática de la ionización Maxwell-Wagner y una orientación en la polarización debida a un campo eléctrico alternante. Estos dos mecanismos, juntos con la conductividad son las bases del calentamiento a altas frecuencias.

Se ha reportado que la aplicación de microondas en síntesis de reacciones los tiempos de residencia en el reactor se han reducido por arriba de tres ordenes de magnitud comparadas con la preparación convencional [28]. Por consiguiente la difusión no es la etapa controlante, sino la rapidez de reacción en este tipo de procesos. Es así que la estequiometría de los reactivos junto con la potencia absorbida de la radiación son los que controlan la eficiencia del proceso, presentándose por la rapidez de las mismas reacciones, mecanismos independientes de la difusión de especies iónicas de cristales de reactivos y productos en las reacciones en estado sólido.

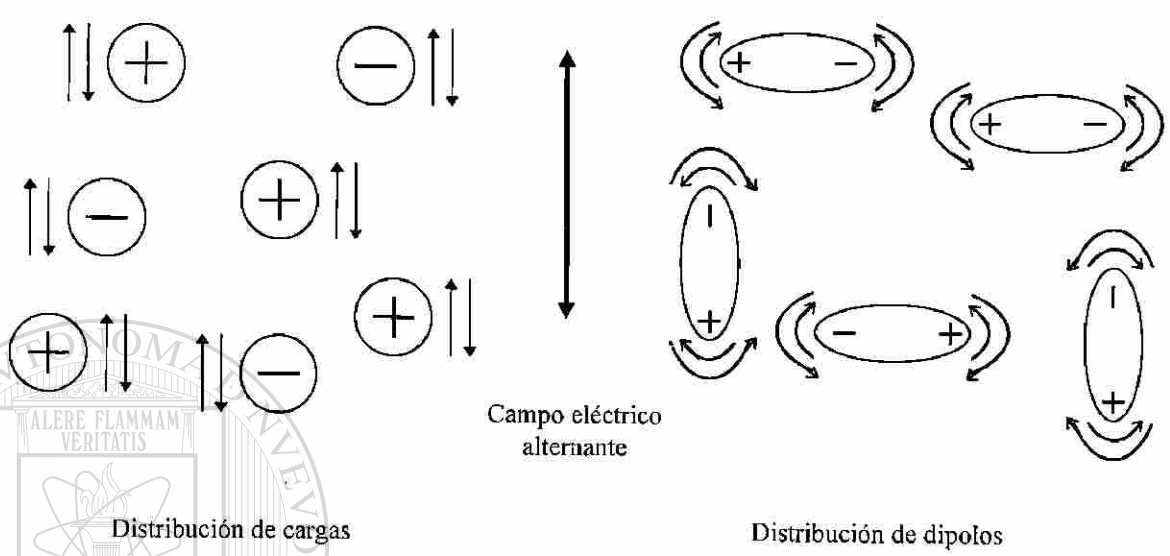
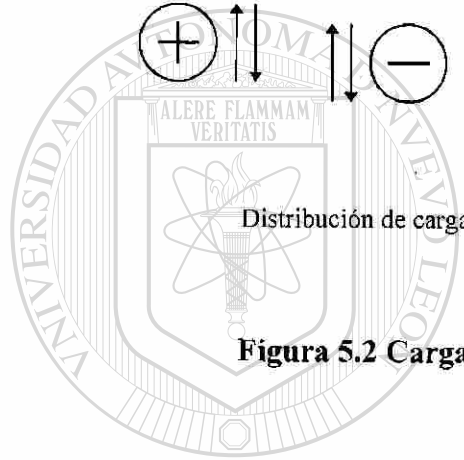


Figura 5.2 Carga espacio interfacial, (a) y reorientación (b) polarización



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPÍTULO 6

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los detalles experimentales de la preparación de las muestras y de las técnicas de caracterización térmica que se utilizaron en este trabajo.

La preparación de Espinel Magnesia-Alumina como refractario requiere de altas temperaturas de reacción cuando se sigue la ruta de mezcla Magnesia-Alúmina independientemente del tipo de calentamiento, resistivo o por microondas [10].

Sin embargo el uso de Carbonato de Magnesio, Alúmina y Carbonato de Calcio reduce costos debido a que por una parte la fase líquida se presenta a temperaturas menores por la presencia del carbonato de Calcio, que actúa como fundente, y por otra, el precio de los reactivos disminuye.

De acuerdo al método de calentamiento, dos tipos de espineles fueron preparados: a) a partir de la síntesis en un horno convencional de resistencias y b) sinterizados en la cavidad de un horno de microondas.

Por medio del efecto fotoacústico y de la relajación térmica se determinaron luego las características térmicas de ambos tipo de materiales.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 6.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para la preparación de muestras de espinel  $MgAl_2O_4$  en forma de pastillas se usó una sinterización de reactivos tradicional.

Se usaron los siguientes polvos grado reactivo y se anexa análisis químico según fabricante.

## 1.- Carbonato de Magnesio

Marca Malinckrodt AR<sup>®</sup> Analytical reagent

Aproximadamente  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Certificado de Analisis

Calcio (Ca)	0.005 %
Cloruro (Cl)	0.008%
Metales Pesados (como Pb)	0.001%
Insolubles en HCl y $\text{NH}_4\text{OH}$ Ppt	0.005%
Hierro (Fe)	0.001%
Nitrato ( $\text{NO}_3$ )	0.002%
Sales Solubles	0.006%
Sulfatos y Sulfitos (como $\text{SO}_4$ )	0.003%

## 2.- Alúmina

Alúmina Doblemente calcinada grado materia prima.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 3.- Carbonato de Calcio.

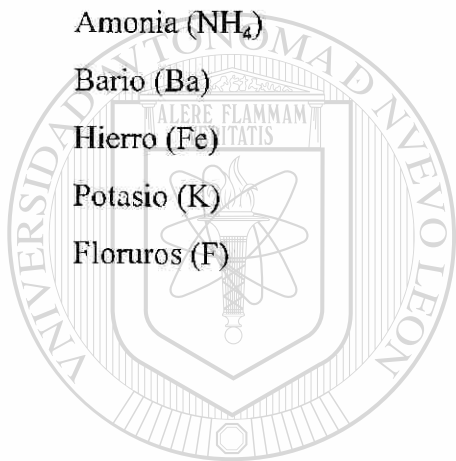
 $\text{CaCO}_3$  PM 100.09

Reactivo Analítico

Productos Químicos Monterrey S.A.

## Resultados de Análisis

Contenido ( $\text{CaCO}_3$ )	99.7%
Insoluble en HCl diluido	0.01%
Cloruro (Cl)	0.0006%
Amonia ( $\text{NH}_4$ )	0.002%
Bario (Ba)	0.002%
Hierro (Fe)	0.001%
Potasio (K)	0.0005%
Fluoruros (F)	0.0007%



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las siguientes formulaciones: después de pruebas preliminares en los dos hornos fueron las elegidas:

No. Formulación	Reactivos (% peso)		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1	47.19	39.02	13.79
2	45.06	37.26	17.68
3	44.09	36.45	19.46
4	43.16	35.68	21.16
5	42.44	34.62	22.94
6	41.40	34.23	24.36
7	39.79	32.90	27.32
8	38.29	31.66	30.05

### Molienda y Mezclado

La molienda se llevó a cabo en un mortero de Ágata por una hora para cada formulación, teniendo cuidado de que la mezcla fuese homogénea formando al inicio un pasta con acetona para ayudar a tener un tamaño de partícula menor que el inicio, esto para tener una mayor área de contacto entre los cristales de los reactivos.

### Prensado

Con cantidades de aproximadamente de 2.5 gramos de cada muestra que se llevaron a una prensa mecánicamente de pastillas que alcanza una carga de aproximadamente de 1.5 ton y se formaron pastillas compactadas de los reactivos de las 8 formulaciones teniendo hasta 5 pastillas de cada una.

### Modos de reacción

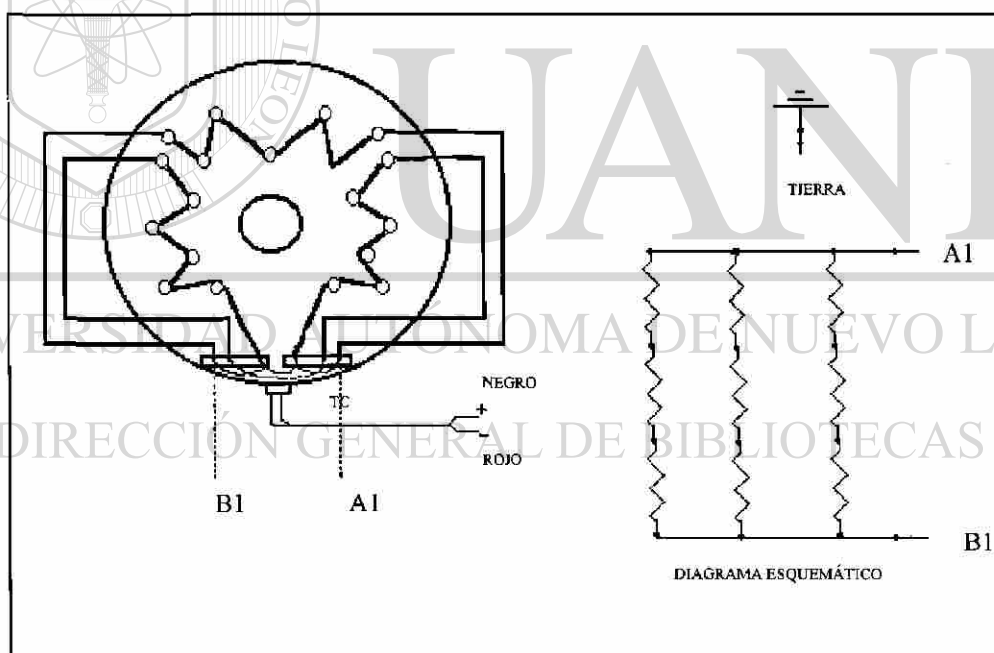
Se utilizaron dos tipos de hornos para llevar a cabo la reacción en estado sólido de las pastillas formadas a partir de los reactivos. Uno fue un horno de resistencias y el otro fue un horno formado de una cavidad resonante acoplado a una guía de ondas este a su vez de una fuente de radiofrecuencia (Microondas).

La descripción de cada horno se da en seguida:

Horno de resistencias.

Horno Marca GS LINDERBERG

Modelo	56623
Dimensiones de la Cámara (D. I. x D)	5" x 8"
Máxima Temperatura de operación	1500 °C
Voltaje	240 V
Potencia	6,140 W
Termopar	Platino/Platino 13% Rodio
Modelo de Consola de Control	56545
Frecuencia	50/60 Hz



**Figura 6.1 Diagrama Eléctrico de Horno de Resistencias Modelo 56623**

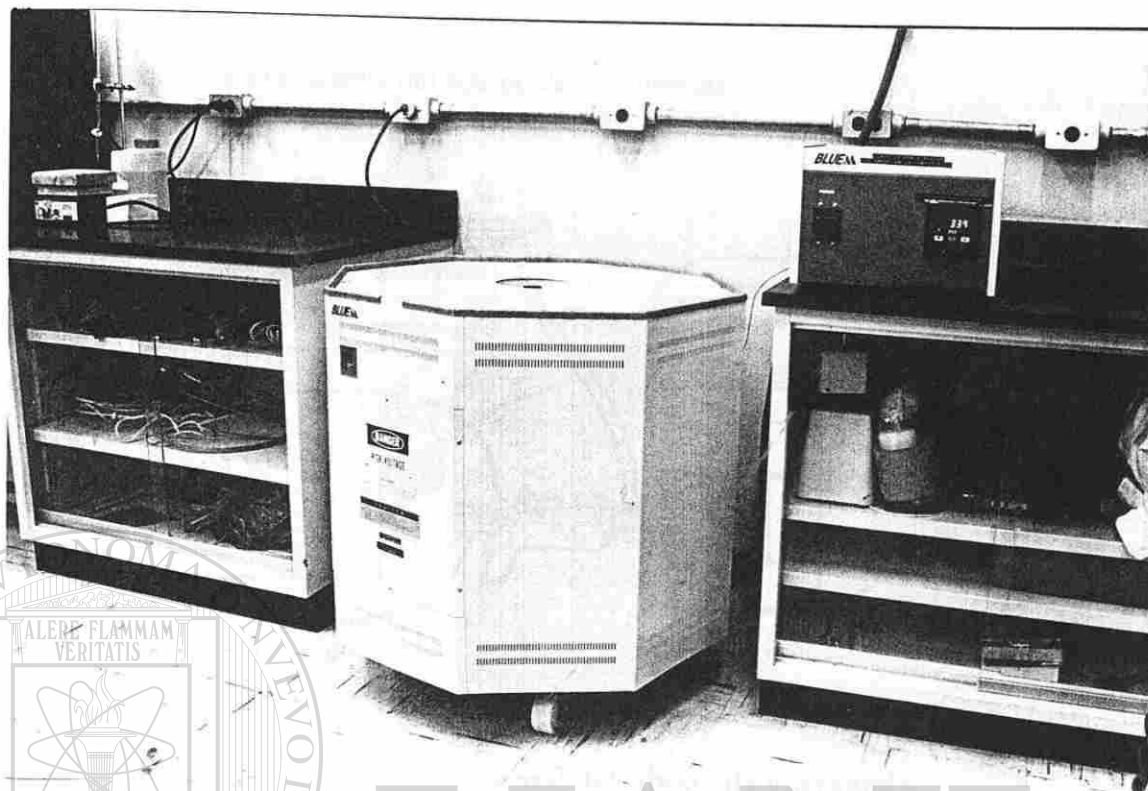


Figura 6.2 Fotografía del Horno de Resistencias LINDERBERG®

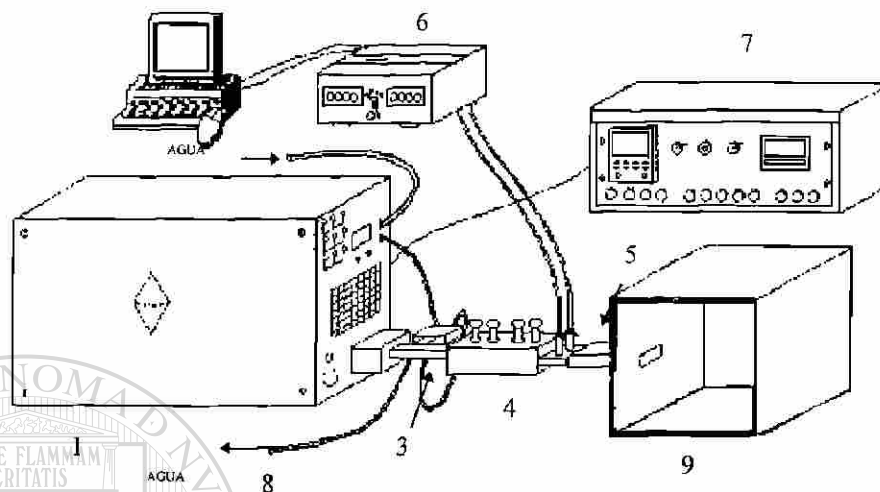
### Horno de Microondas

Se contó con un horno de microondas marca Gerling Laboratories®, con las siguientes especificaciones:

Horno Gerling Laboratories®.

- |  |                     |
|--|---------------------|
| 1.- Fuente de poder  | 3000 Watts (Máxima) |
| 2.- Frecuencia de Operación                                      | 2.45 GHz            |
| 3.- Circulador para ondas reflejadas o <i>dummy</i>              |                     |
| 4.- Guía de sintonizador   |                     |
| 5.- Sensores para registrar potencia absorbida y reflejada       |                     |
| 6.- Interfase para recibir la señal de las potencias registradas |                     |
| 7.- Consola para controlar la fuente de poder                    |                     |
| 8.- Sistema de enfriamiento para la fuente y el <i>dummy</i>     |                     |
| 9.- Cavidad de acero inoxidable                                  | 25 x 25 x 25 cm     |

La figura 7.3 muestra un esquema del equipo de microondas.

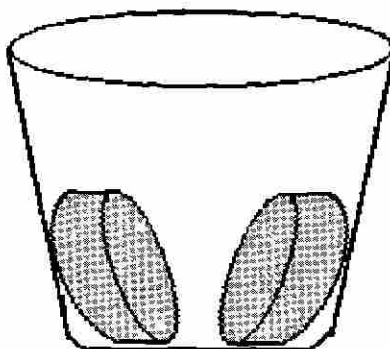


**Figura 6.3 Arreglo Experimental del equipo de microondas**

En cada horno se utilizaron también diferentes crisoles en los cuales se colocaron de 3 a 4 pastillas de reactivos por carga en el horno.

#### **Crisol para horno de resistencias**

Fueron crisoles de porcelana marca *Cooss* de tamaño 6, en donde se colocaron las pastillas prácticamente verticales y recargadas a la pared del crisol y éste se colocó destapado en el horno ya precalentado.



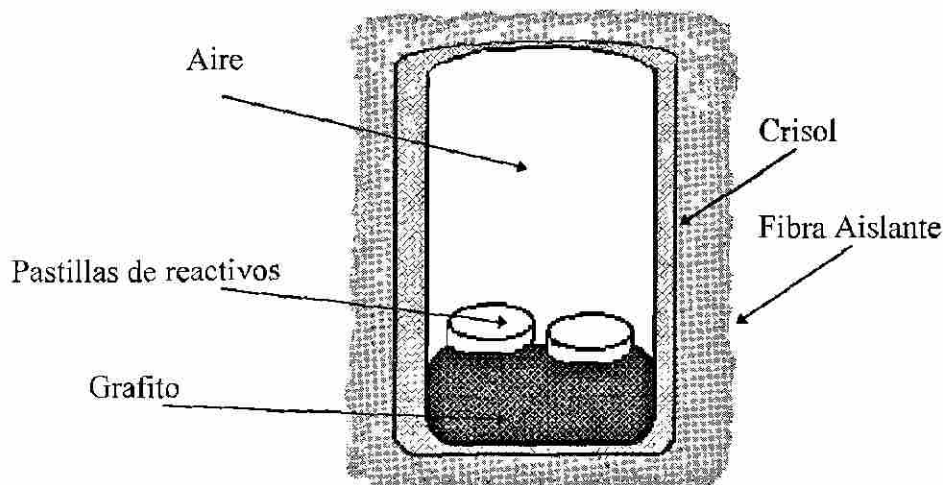
**Figura 6.4 Crisol de Porcelana mostrando pastillas de reactivos**

#### Crisol para horno de Microondas

Para este tipo de hornos, por sus características de eficiencia a partir de pruebas preliminares [10], se escogió un crisol de calidad alta Alúmina, de una cavidad de 6 cm de altura y 4 cm de diámetro con un espesor de 50 mm; éste a su vez llevaba en su interior una cama de grafito mineral en polvo de aproximadamente 6 gramos que llegaba a una altura de 2.5 cm desde el fondo del crisol y las pastillas de reactivos se colocaron sobre la cama de grafito de tal manera que no tocaban la pared del crisol de alta Alúmina y estas entre sí tampoco tenían contacto. Todo el sistema se rodeo y tapado con fibra cerámica de una pulgada de espesor.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**Figura 6.5 Arreglo experimental para Crisol de alta Alúmina mostrando pastillas de reactivos sobre la cama de grafito**

### Procedimiento de reacción

Una vez que los crisoles estuvieron preparados para cada tipo de horno se dispuso el siguiente procedimiento de operación para la reacción en ambos tipos de hornos. De acuerdo a recomendaciones de investigadores del Doctorado en Ingeniería de Materiales, de la UANL.

### Reacción en horno de resistencias

- 1.- El horno de resistencia se precalentó hasta 800 °C
- 2.- Se abrió el horno y se colocaron dos crisoles de porcelana, cada uno con 3 pastillas de la misma formulación dentro del horno.
- 3.- Se llevó el horno a un set point de 1400 °C y esto se logró en 3 hrs.
- 4.- Una vez logrado el set point de 1400 °C se mantuvo por 16 horas. Al término de este tiempo se colocó el set point hasta 800 °C para que alcanzara 900 °C, esto se logró en 6 ó 7 horas ya que el horno no tiene sistema de enfriamiento.
- 5.- Se abrió el horno cuando la temperatura estaba en el rango de 800 a 900 °C para extraer los crisoles con pinzas de largo alcance y se expusieron los crisoles a

enfriamiento por convección libre al ambiente. El equilibrio térmico se logró después de una hora.

6.- Del crisol ya frío se obtenían pastillas producto ya sinterizado y a veces pegadas por fusión, al crisol. La adhesión se evitó de pruebas preliminares, de las cuales resultaron pastillas producto fáciles de extraer del crisol.

### **Reacción en Horno de Microondas**

1.- Una vez listo el crisol con las pastillas de reactivos y éste rodeado de fibra cerámica por todo lados y usando esta misma como tapadera, se colocó en la cavidad el crisol dándole una altura con respecto a la guía de ondas, seleccionada por pruebas preliminares en uno de los óptimos sitios nodales. Cabe mencionar que se usó una malla de acero como ventanilla de la cavidad para observar el proceso siempre con la seguridad de que no existieran fugas de Microondas.

2.- El equipo de la fuente de Microondas se arrancó ya sintonizado la guía de ondas, llevándolo a una potencia máxima de 1500 Watts, teniendo una potencia absorbida promedio de 1200 Watts según controladores y sensores de la misma consola del equipo. A los cinco minutos se apagó la fuente y terminaba la prueba para la corrida de pastillas de la misma formulación.

3.- Se expuso el crisol a enfriamiento al ambiente alcanzando la temperatura ambiente en un tiempo de 30 a 60 minutos obteniendo el producto sinterizado dentro del residuo de grafito.

## **6.3 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA**

### **6.3.1 Medición de la difusividad térmica.**

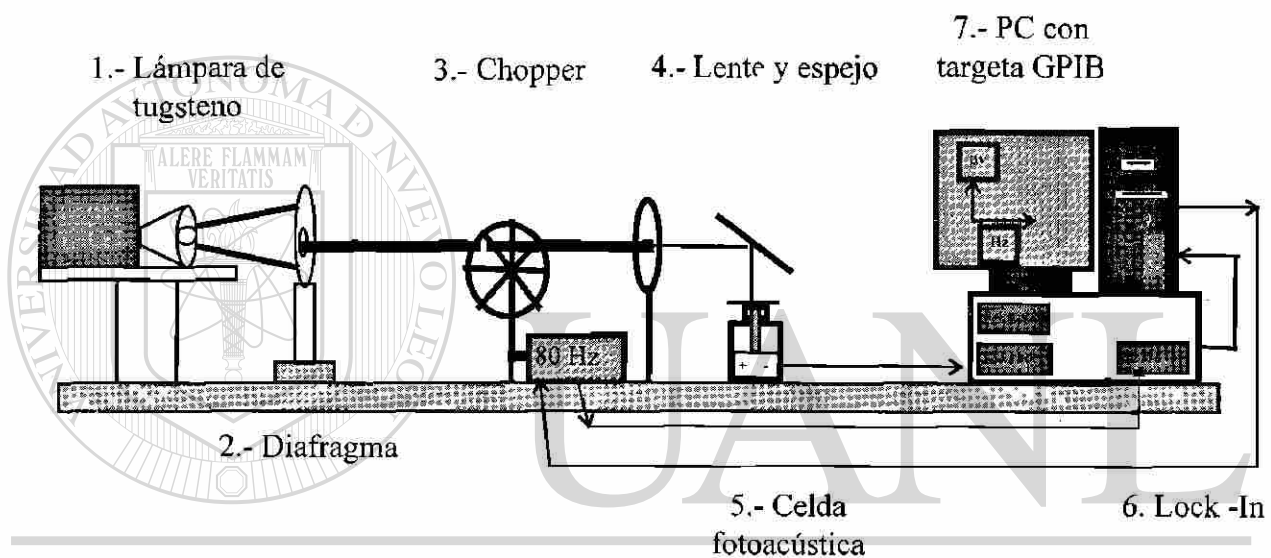
En la figura 6.6 se muestra el arreglo experimental de las mediciones de difusividad térmica, usando el efecto fotoacústico en la modalidad de la celda abierta.

Las partes de este arreglo son:

- 1.- Lámpara de Tungsteno halógeno de luz blanca, con una potencia de 150 Watts, alimentada por una fuente regulada de corriente.
- 2.- Diafragma fijo de latón.



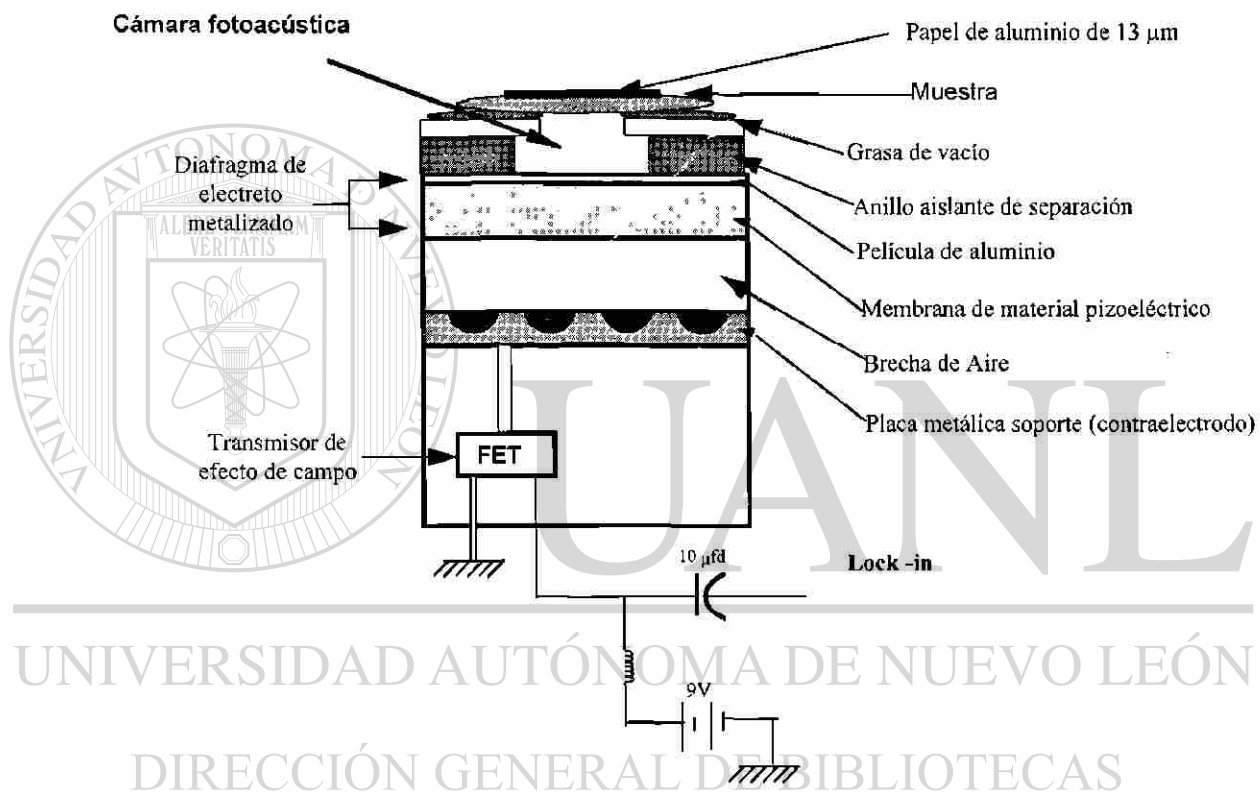
- 3.- Modulador mecánico Stanford Research System Inc. Modelo SR450 (*Chopper*)
- 4.- Lente Convergente y Espejo
- 5.- Celda Fotoacústica.
- 6.- Amplificador Lock-in Stanford Research System Modelo SR850
- 7.- Computadora 486, con tarjeta de comunicación paralela GPIB, marca National Instruments, modelo NI-488.2, en el modo PCIIA.



**Figura 6.6 Esquema del arreglo experimental de las mediciones de difusividad térmica**

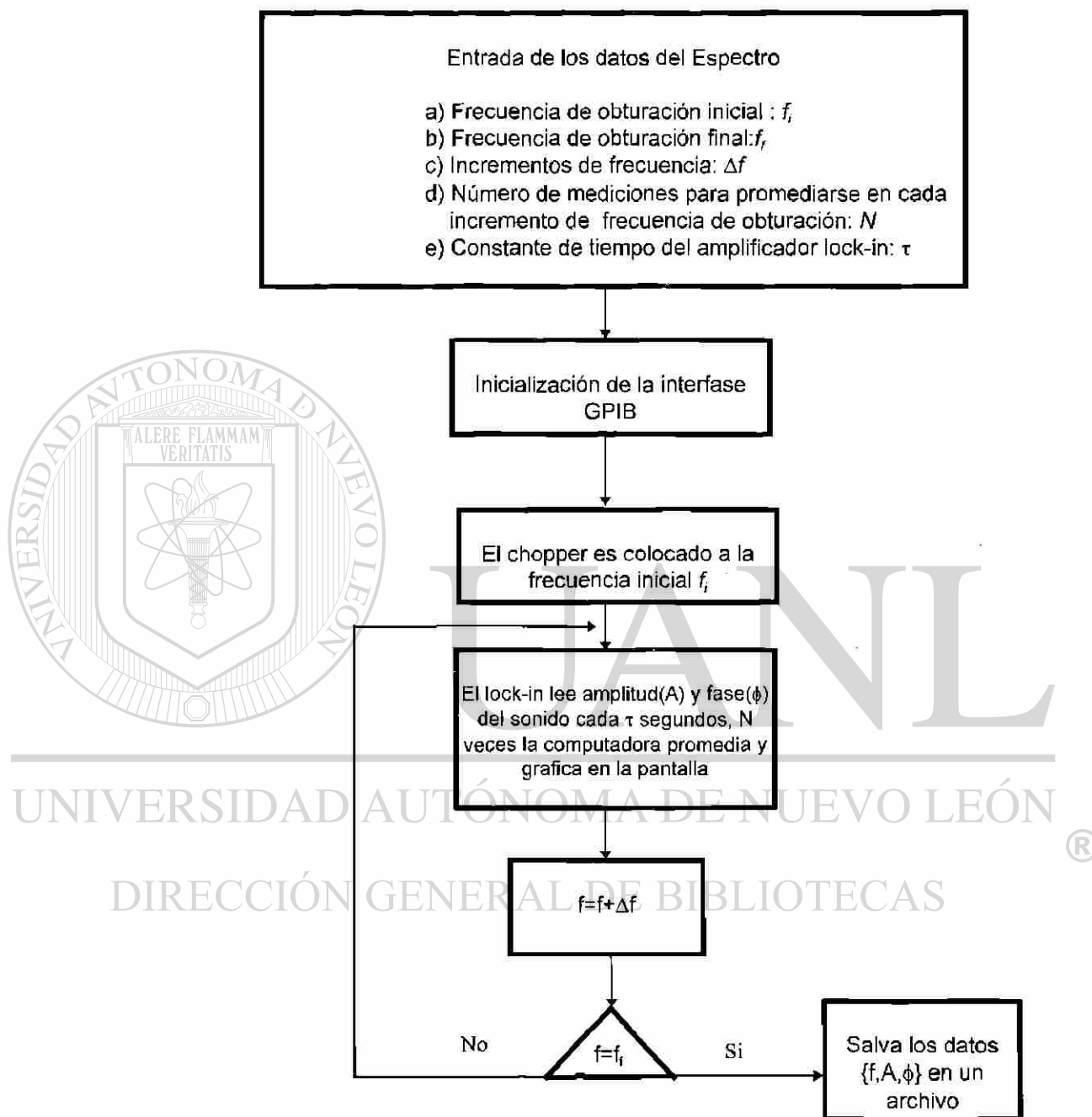
En la figura 6.7 se muestra un dibujo del interior del micrófono incluyendo las conexiones necesarias. La muestra se coloca tapando herméticamente el acceso al diafragma del micrófono, el cual tiene un diámetro de 3 mm, la cámara del micrófono tiene una placa de electreto de Teflón de 7 mm de diámetro y 1 mm de profundidad. La colocación de la muestra se realiza con grasa de vacío y sobre ésta un papel de aluminio de 13µm de espesor es adherido con pasta térmica para evitar que el diafragma del micrófono sea iluminado, ya que las muestras son translúcidas. La película de aluminio no influye en las mediciones, ya que es térmicamente fina. En la cámara ocurren las

fluctuaciones de presión y la membrana oscila a la frecuencia de obturación debido al  $\delta P$ , y se inducen cargas eléctricas. El espacio entre las placas oscila también y un transmisor de efecto de campo (FET) recoge la señal, éste tiene conectada la base a la placa al condensador. El voltaje de salida del micrófono se mide con un amplificador lock-in sintonizado a la frecuencia de modulación de la luz utilizada.



**Figura 6.7 Dibujo del interior del micrófono con muestra, que se utiliza experimentalmente para medir el efecto fotoacústico en la modalidad de celda abierta**

La figura 6.8 muestra el diagrama de flujo para obtener la señal fotoacústica (magnitud y fase) como función de la frecuencia del chopper. El programa fue escrito en QuickBasic, versión 4.5, que es un lenguaje compilado y estructurado.



**Figura 6.8 Diagrama de flujo para obtener la señal de fotoacústica ( magnitud fase) como función de la frecuencia del chopper.**

### 6.3.2 Tratamiento de datos en la determinación de la difusividad térmica.

De la ecuación 2.23, que es un modelo matemático de la señal fotoacústica para una muestra térmicamente gruesa:

$$V = V_0 \frac{\exp(-A_s \sqrt{f})}{\sqrt{1 + (4\pi f \tau)^2}}$$

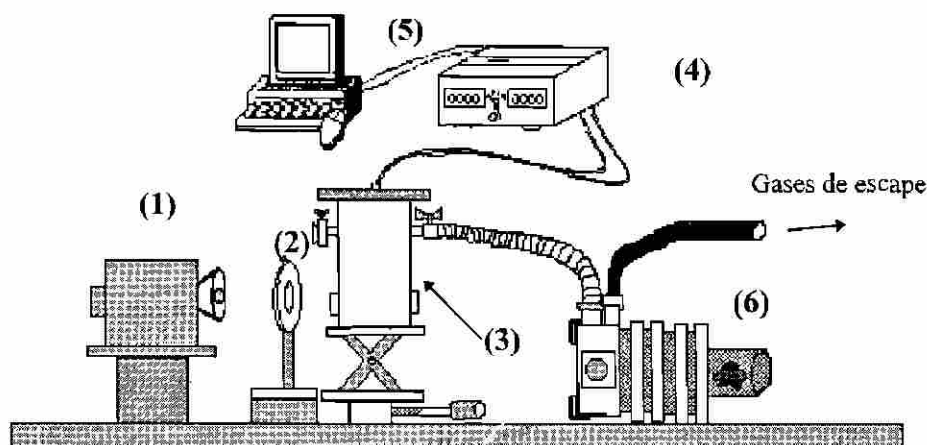
Se ajusta al gráfico experimental de la Señal fotoacústica (Volts) en función de la frecuencia de obturación (Hertz) y conociendo que el tiempo de respuesta del micrófono que es del orden de 3 ms, el único parámetro de ajuste es  $A_s$ , que de acuerdo a la ecuación 2.24, se despeja la difusividad térmica de la muestra conociendo su espesor.

### 6.3.3 Medición de la capacidad calorífica por unidad de volumen

En la figura 6.9 se muestra el arreglo experimental para las mediciones de la capacidad calorífica por unidad de volumen ( $\rho C$ ) por el método de iluminación continua, llamado también relajación térmica.

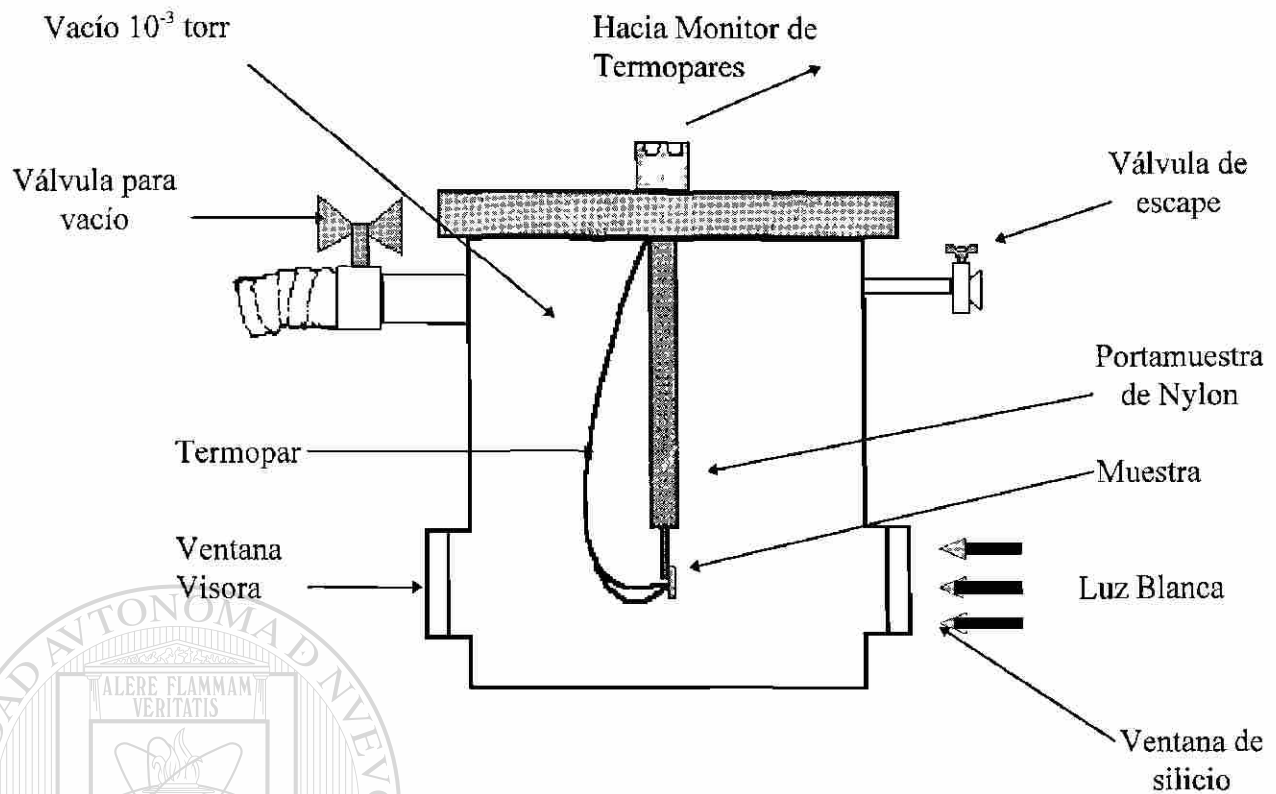
El arreglo consta de las siguientes partes:

- 1.- Lámpara de tungsteno de 120 Watts
- 2.- Diafragma óptico ajustable
- 3.- Criostato para muestra, al vacío
- 4.- Monitor de Termopar
- 5.- Microcomputadora 486, que por default tiene dos puertos de comunicación serial RS332<sup>®</sup>
- 6.- Bomba de vacío mecánica, marca Alcatel, modelo 2005

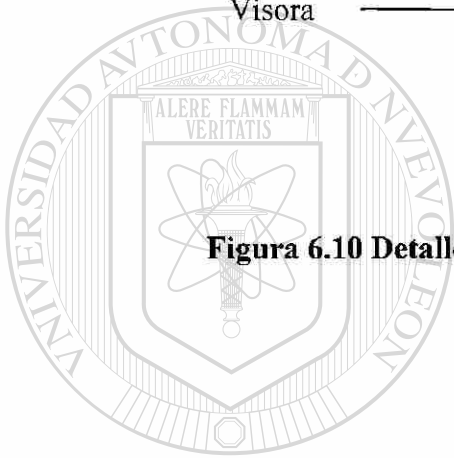


**Figura 6.9 Montaje experimental para medición de  $\rho C$**

La luz procedente de la lámpara es colimada por el diafragma e ilumina homogéneamente el área de la muestra, la cual se mantiene dentro un criostato al vacío a una presión de aproximadamente  $10^{-3}$  torr. El vacío tiene la finalidad de evitar pérdidas de calor por convección. La evacuación del criostato es realizada por medio de una bomba mecánica marca Alcatel. Se usa un termopar fino de Cromel-Alumel para medir la temperatura de la muestra, el cual es conectado a un monitor de termopares Stanford Research System modelo SR630, la adquisición de datos se realiza con un programa en lenguaje Q'BASIC usando un puente serial RS232. En la figura 6.10 se ve a detalle la muestra montada dentro del criostato. Y en la figura 6.11 muestra el diagrama de flujo del procedimiento para adquirir los datos de la temperatura en función del tiempo.



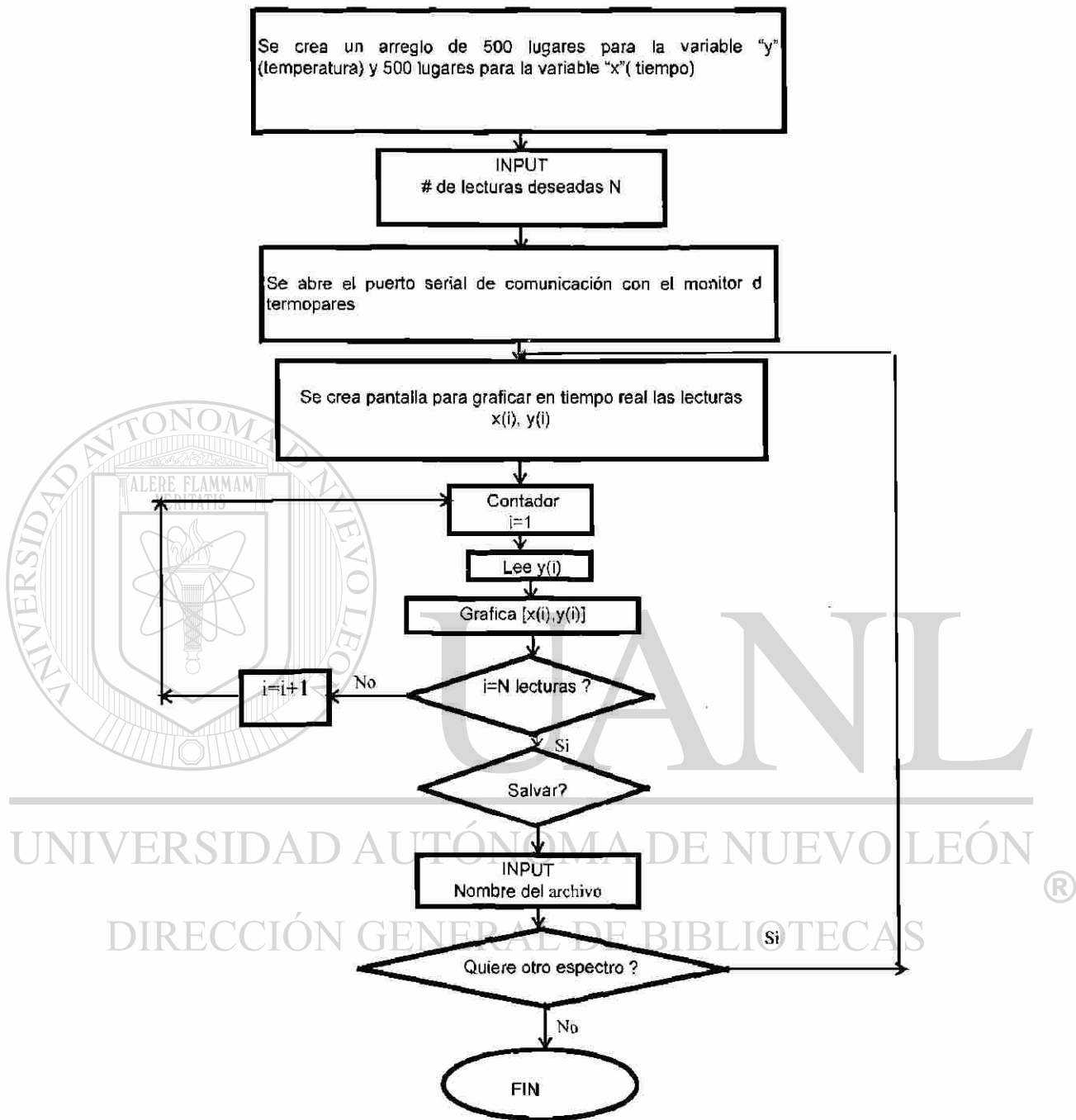
**Figura 6.10 Detalle del montaje de la muestra dentro del criostato.**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

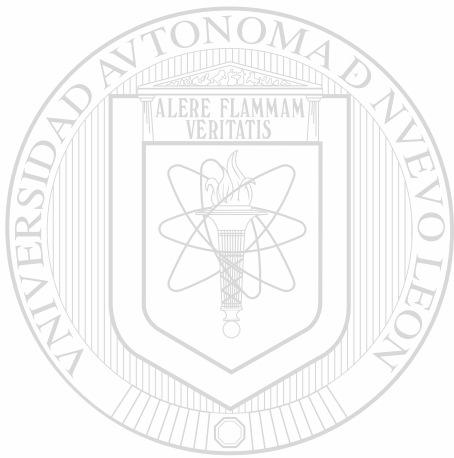
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**Figura 6.11** Diagrama de flujo del procedimiento para adquirir los datos de la temperatura en función del tiempo.

#### 6.3.4 Tratamiento de datos en la determinación de la capacidad calorífica por unidad de volumen

De un gráfico experimental de ascenso de la Temperatura en función del tiempo, y a las condiciones mencionadas en el 3.2.2, la ecuación 3.6 se ajusta a la curva para despejar  $\tau_s$  (3.7) donde conociendo el espesor de la muestra y la temperatura inicial, se despeja el producto  $\rho C$ . De forma similar del registro de descenso de la temperatura con respecto al tiempo, se ajusta a la ecuación 3.10, donde el producto  $\rho C$  se evalúa del parámetro  $\tau_s$  para una misma muestra.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





## CAPÍTULO 7

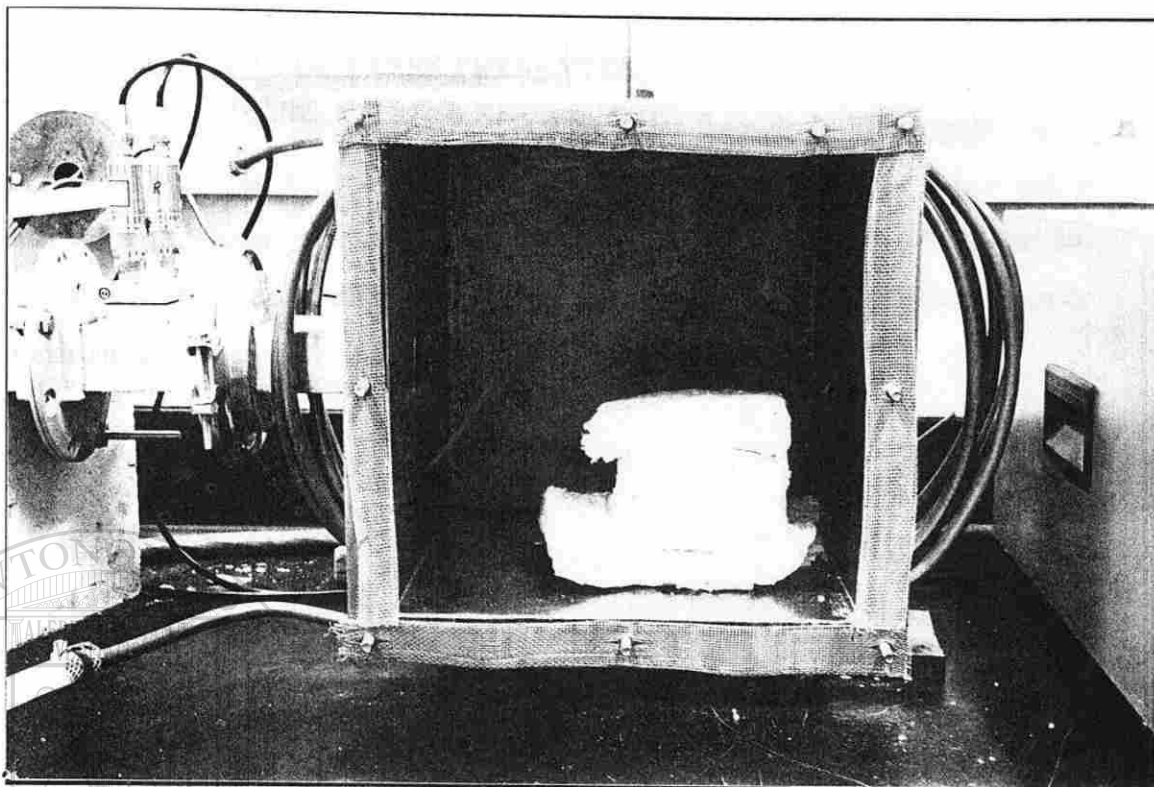
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 7.1 INTRODUCCIÓN

Una vez preparadas las muestras se procedió a la caracterización térmica por medio del efecto fotoacústico y el método de relajación térmica. Los resultados obtenidos fueron complementados por análisis de microscopía electrónica de barrido, para distinguir las diferentes morfologías de las muestras obtenidas por horno de resistencia ó por horno de microondas. La identificación de fases se realizó por difracción de rayos X. En este capítulo se presenta también la discusión de los resultados obtenidos.

#### 7.2 OBSERVACIONES EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En la figura 7.1 se presenta una fotografía del crisol descrito en el capítulo anterior, dentro de la cavidad del horno de microondas antes de empezar la radiación. En esta cavidad usando una tapa visora de malla de  $1\text{mm}^2$ , la muestra es calentada a alta temperatura como lo indica la radiación emitida que provenía primero del grafito y luego del crisol de alta alúmina.



**Figura 7.1** Diseño de crisol dentro de la cavidad en el equipo de horno de microondas

Durante la reacción de sinterización de espinel magnesia-alúmina, tanto en el horno de resistencias como en el horno de microondas, la reacción global fue:



Dado que en el crisol que se usó en el horno de microondas, se contaba con un lecho de carbón a alta temperatura tiene lugar la reacción:



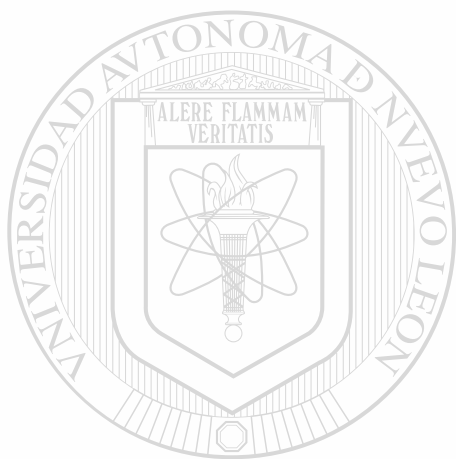
Los compuestos carbonatados de la mezcla de polvos al alcanzar una temperatura de 800 °C son una fuente de bióxido de carbono dando lugar a la reacción consecuente de:



El monóxido de carbono en presencia de aire a alta temperatura se presenta como una flama ascendente dejando al crisol, con una coloración que va del azul al violeta.

### 7.3 DETERMINACIÓN DE FASES PRESENTES

En la tabla 8.1 se presentan los resultados de las fases de los difractogramas de rayos x de las muestras. En la nomenclatura de las muestras el índice M indica que la preparación fue hecha por calentamiento por microondas y R por horno de resistencias. En esta tabla también se reporta un análisis semicuantitativo usando la técnica de área de picos más altos.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Tabla 7.1 Fases presentes determinadas por difracción de rayos x**

**R= Horno de Resistencias M= Horno de Microondas**

MUESTRA	FASE	% peso
1R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89
	MgO	10
2R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	72
	MgO	14
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
2M	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	86
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8
3R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	93
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
4R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14
5M	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62
	MgO	13
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
6R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89
	MgO	10
7M	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60
	MgO	14
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
	CaO	9
8R	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	87
	MgO	12

Es importante mencionar que los resultados semicuantativos de las fases presentes en las muestras son confiables en fases con un porcentaje mayor de 5 % peso.

#### 7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvo una comparación de la morfología de las muestras teniendo como parámetro de comparación los modos de calentamiento para la reacción en la preparación de las mismas .

Las figuras 7.2 y 7.4 muestran imágenes a 700x de las muestras 6R y 2R calentadas por horno de resistencias. Las muestras fueron pulidas y atacadas con una solución de  $H_3PO_4$  al 15 % peso a  $110^\circ C$  por 20 segundos. En estas imágenes se presentan áreas obtenidas con un corte longitudinal de las pastillas sinterizadas.

En las figuras 7.2 y 7.4 se puede observar la morfología típica de espinel sinterizado con cristales isotrópicos con un diámetro promedio de  $4.85 \mu m$ . Los espacios vacíos según se ven son en un porcentaje aproximadamente del 20% del área total, comparada con lo que ocupa el grano sinterizado de material.

En las figuras 7.3 y 7.5. de las muestras 7M y 2M (calentadas en horno de microondas) atacadas químicamente como las anteriores; muestran la misma morfología de grano que las muestras tipo R pero un diámetro promedio  $2.1 \mu m$ . Los espacios vacíos como se ven en ambas figuras denotan una sinterización más pobre que en las muestras 6R y 2R. Ya que los poros no son totalmente independientes unos de otros dejando un porcentaje aproximadamente de 40% del área total sin granos del material.

En las figuras 7.6 y 7.7 se presentan cortes transversales de las pastillas sin ataque químico de las muestras 2R y 7M respectivamente. En esta fotos se observa el grado de sinterización que alcanzan las muestras en el horno de resistencias y por horno de microondas, quedando claro como por calentamiento convencional las muestras presenta un mayor grado de sinterización con respecto a las obtenidas con microondas. Los poros en ambas muestras se deben a la salida de los gases de  $CO_2$  que escapan durante la reacción y la sinterización.

En la muestra 7M (figura 7.7) preparada por microondas se observa claramente que presenta fusión incipiente, siendo para esta formulación según diagrama ternario MgO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO (figura 4.4) una temperatura superior a 2000°C.



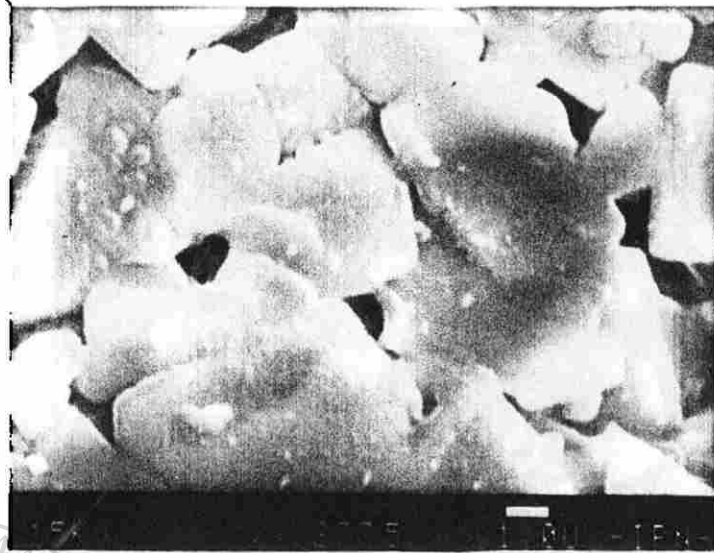
# UANL

---

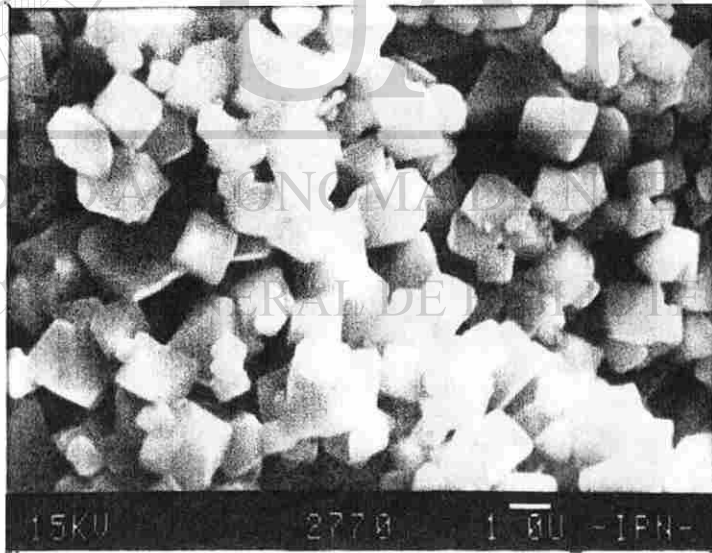
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



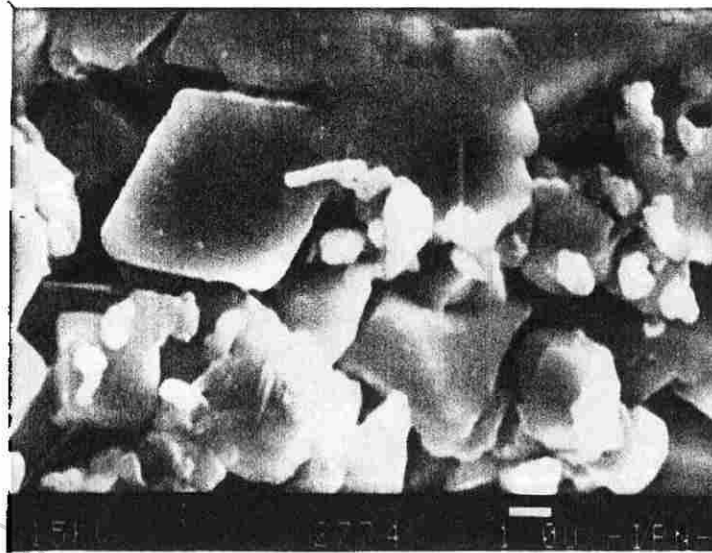
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



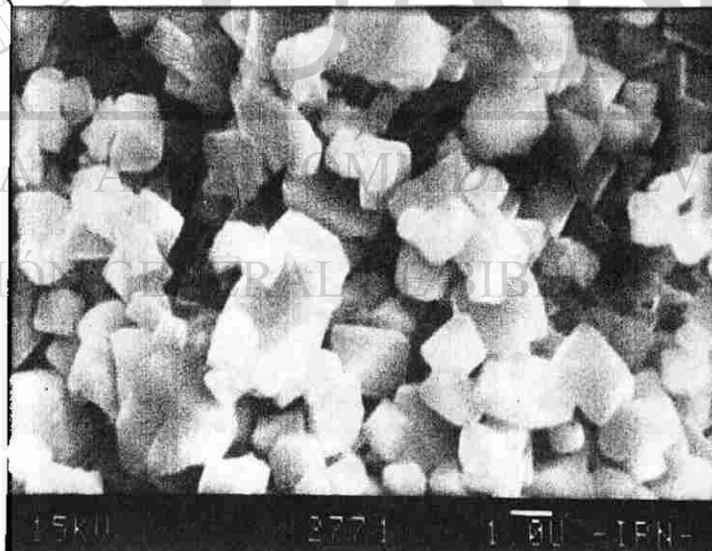
**Figura 7.2 Imagen obtenida por MEB mostrando la microestructura de muestra 6R a 700X.**



**Figura 7.3 Imagen obtenida por MEB de muestra 7M a 700X, mostrando una microestructura similar a la muestra 6R pero menor diámetro de grano y grado de sinterización.**

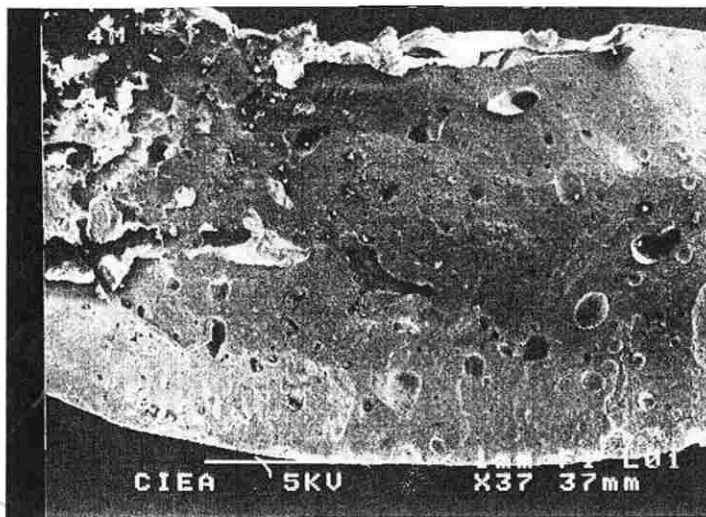


**Figura 7.4 Imagen obtenida por MEB de la muestra 2R a 700X, mostrando la morfología de grano típica de espinel.**

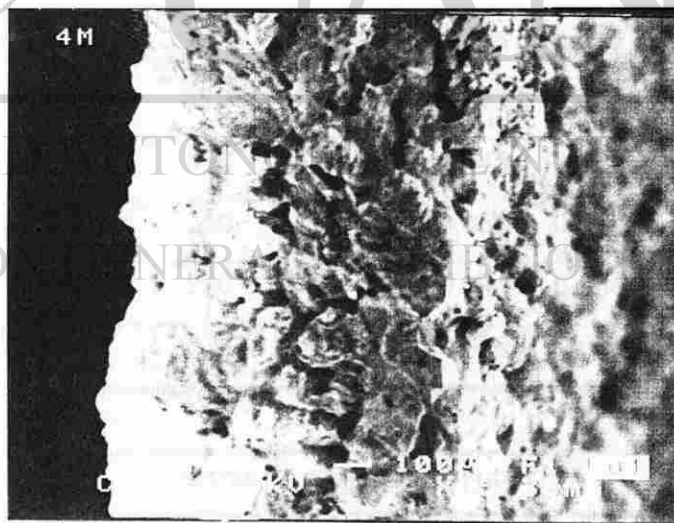


**Figura 7.5 Imagen obtenida por MEB de la muestra 2M a 700X, mostrando la morfología de grano típica de espinel.**





**Figura 7.6** Imagen de la muestra 2R a 37X mostrando un corte transversal, donde los macroporos se deben a la expulsión de gases de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 7.7** Imagen de la muestra 7M a 65X mostrando corte transversal, donde se presentan granos deformados por fusión incipiente.

## 7.5 DETERMINACIÓN DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA A TRAVÉS DEL EFECTO FOTOACÚSTICO

Las muestras fueron sometidas a pruebas de efecto fotoacústico usando el dispositivo de celda abierta. Se determinó la difusividad térmica del ajuste usando el modelo matemático de la teoría de difusión térmica en el rango de frecuencias que corresponde a la muestra térmicamente gruesa y verificando con el parámetro  $A_s \gg 1$ ,

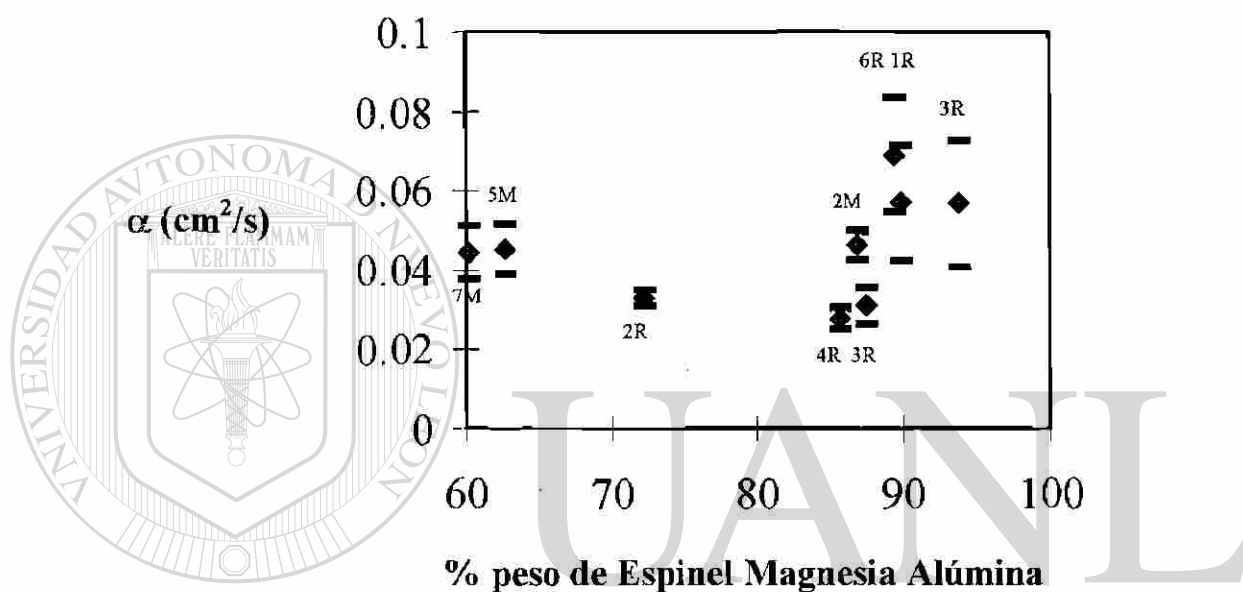
donde  $A_s = l_s \sqrt{\pi f / \alpha_s}$ . La tabla 7.2 reporta resultados experimentales a temperatura ambiente (de 20 a 27 °C).

**Tabla 7.2 Difusividad térmica de las muestras medidas por fotoacústica.**

Muestra	Espesor $\mu\text{m}$	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
1R	295	$0.056 \pm 0.014$
2R	290	$0.032 \pm 0.020$
2M	290	$0.046 \pm 0.003$
3R	295	$0.056 \pm 0.015$
4R	217	$0.027 \pm 0.002$
5M	480	$0.045 \pm 0.006$
6R	266	$0.068 \pm 0.014$
7M	280	$0.044 \pm 0.006$
8R	225	$0.030 \pm 0.004$

Muestras de compuestos puros		
Muestra	Espesor $\mu\text{m}$	$\alpha(\text{cm}^2/\text{s})$
MgO	346	$0.179 \pm 0.010$
CaCO <sub>3</sub>	197	$0.0093 \pm 0.001$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255	$0.075 \pm 0.004$

En la figura 7.8 se representa la difusividad térmica determinada experimentalmente con respecto al porcentaje en peso de la fase Espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tomando en cuenta los resultados de porcentaje peso obtenidos por difracción de rayos x. Conforme aumenta el porcentaje peso de Espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  la difusividad tiende a aumentar .



**Figura 7.8 Difusividad térmica contra composición peso de Espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$**

En la tabla 7.3 se presentan los valores de la difusividad térmica de componentes puros sólidos (cerámicos), obtenidos por otros métodos experimentales [29].

**Tabla 7.3 Datos bibliográficos de difusividad térmica de sólidos puros**

<b>Cerámico</b>	<b>Formula</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Temperatura K</b>
<b>Oxido de Aluminio (Alúmina)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.0687</b>	<b>293</b>
<b>Oxido de Magnesio (Magnesia Sinterizada)</b>	<b>MgO</b>	<b>0.190</b>	<b>297.2</b>
<b>Carbonato de Calcio</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>0.00156</b>	<b>318.2</b>
<b>Magnesia Alúmina</b>	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>0.0315</b>	<b>293</b>
<b>Magnesia Alúmina</b>	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>0.0341</b>	<b>298</b>

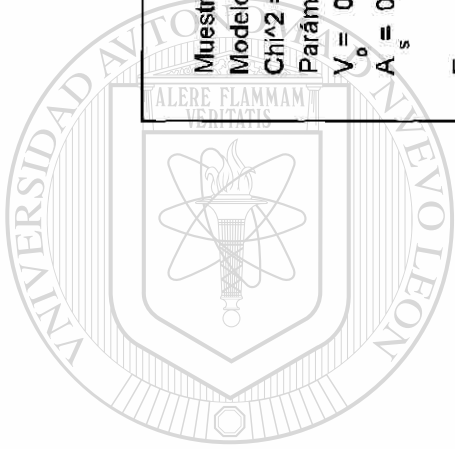
Haciendo una comparación de los datos bibliográficos con los datos experimentales de las muestras podemos concluir que la técnica de determinación de difusividades térmicas por el efecto fotoacústico tiene una buena exactitud para estos materiales. En las figuras 7.9 y 7.10 se presentan los espectros de la señal fotoacústica en función de la frecuencia del obturador para las muestras 3R y 2M respectivamente. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste al modelo matemático para una muestra térmicamente gruesa (ecuación 2.23). Se obtuvieron de 3 a 4 curvas experimentales por muestra.



Figura 7.9. Espectro fotoacústico de muestra 3R y ajuste al modelo de muestra térmicamente gruesa.



Figura 7.10. Espectro fotoacústico de muestra 2M y ajuste al modelo de muestra térmicamente gruesa.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

## 7.6 MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD CALORIFICA POR UNIDAD DE VOLUMEN

La caracterización térmica se completó con resultados del método de iluminación continua utilizando el equipo de cámara al vacío y el efecto de relajación térmica de las muestras irradiadas. En la tabla 7.4 se reportan los resultados.

**Tabla 7.4 Resultados experimentales de capacidad calorífica por unidad de volumen**

Muestras	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\rho C$ ( $\text{J}/\text{cm}^3 \text{K}$ )
1R	295	$8.29 \pm 1.28$
2M	311	$6.21 \pm 0.60$
3R	295	$4.37 \pm 0.22$
4R	217	$11.48 \pm 0.80$
5M	470	$5.97 \pm 0.25$
6R	266	$8.96 \pm 0.71$
7M	280	$8.08 \pm 1.19$
8R	225	$17.28 \pm 1.47$

Muestras componentes puros		
MgO	346	$1.42 \pm 0.82$
CaCO <sub>3</sub>	197	$15.91 \pm 1.21$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255	$11.02 \pm 0.45$

En la figura 7.11 se representan capacidad calorífica por unidad de volumen para las muestras contra el porcentaje en peso de la fase espinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

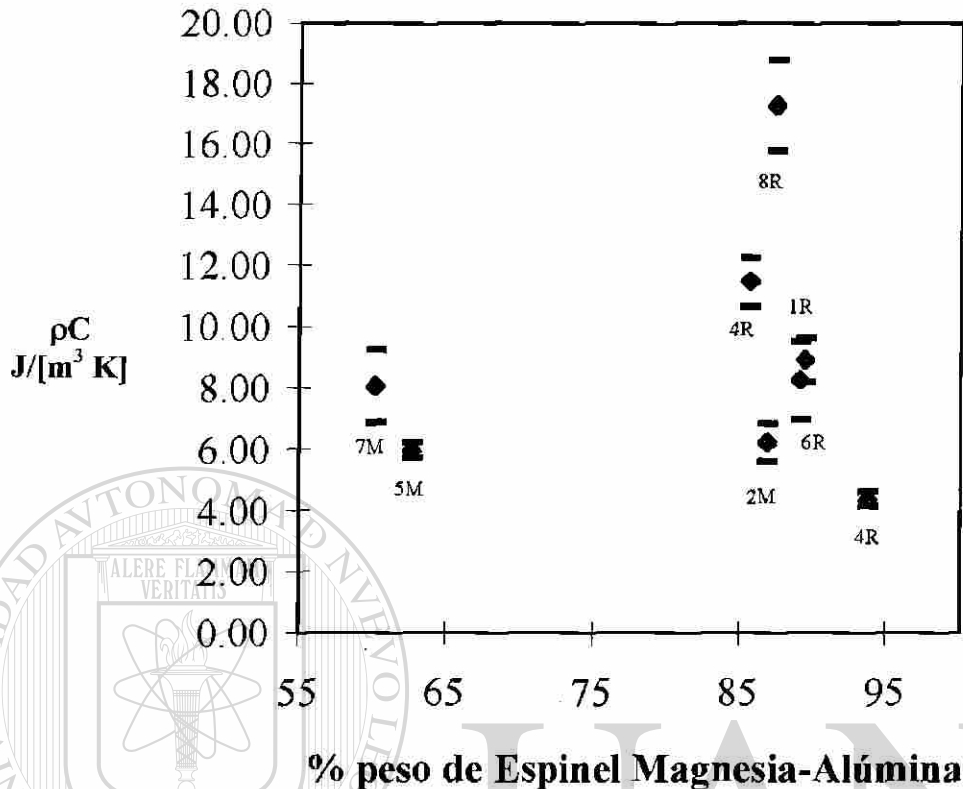


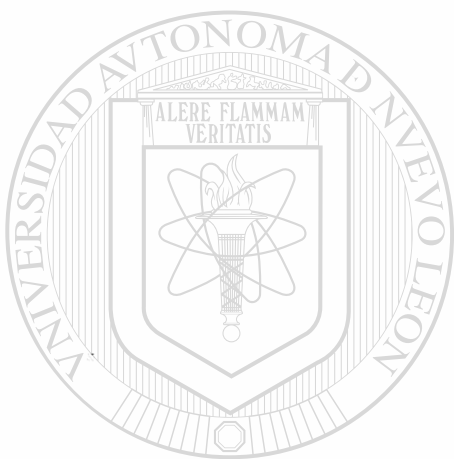
Figura 7.11 Capacidad calorífica por unidad de volumen contra porcentaje peso de espinel  $MgAl_2O_4$

La gráfica del producto  $\rho C$  contra el porcentaje en peso de fase espinel  $MgAl_2O_4$  se observa un comportamiento similar al gráfico de la figura 7.8 En la tabla 7.4 de los datos de  $\rho C$ , se ve que las muestras preparadas por microondas (tipo M) presentan valor menores a los de las muestras preparadas por calentamiento resistivo (tipo R), y esto es debido al grado de sinterización menor de las muestras tipo M respecto a las de tipo R.

En las figuras 7.12 y 7.13 se muestra el gráfico experimental de la muestra 6R para el ascenso y descenso de la temperatura respectivamente. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste a las ecuaciones 3.6 y 3.10 según el caso. De forma similar las figuras 7.14 y 7.15 presentan los gráficos experimentales de la muestra 5M.



Existe una tendencia de aumento de la capacidad calorífica por unidad de volumen al aumentar el porcentaje en peso de la fase espinel  $MgAl_2O_4$  en las muestras, así como de manera incipiente lo fue para el caso de la difusividad térmica con respecto al mismo parámetro, según las graficas de las figuras 7.9 y 7.11 respectivamente. De manera que la acumulación de energía calorífica es mayor cuanto, mayor es el contenido de la fase espinel, aunque no proporcionalmente.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

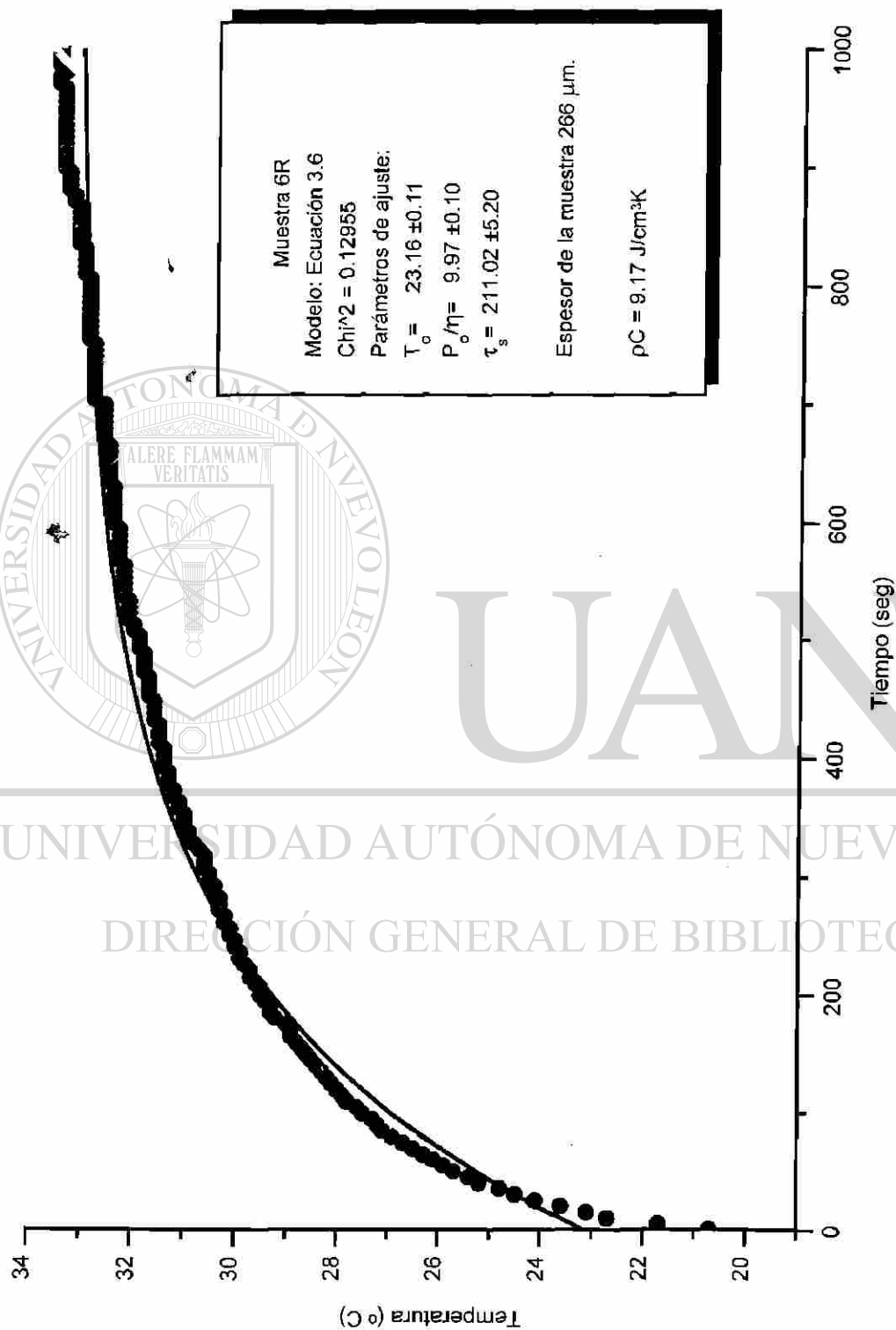
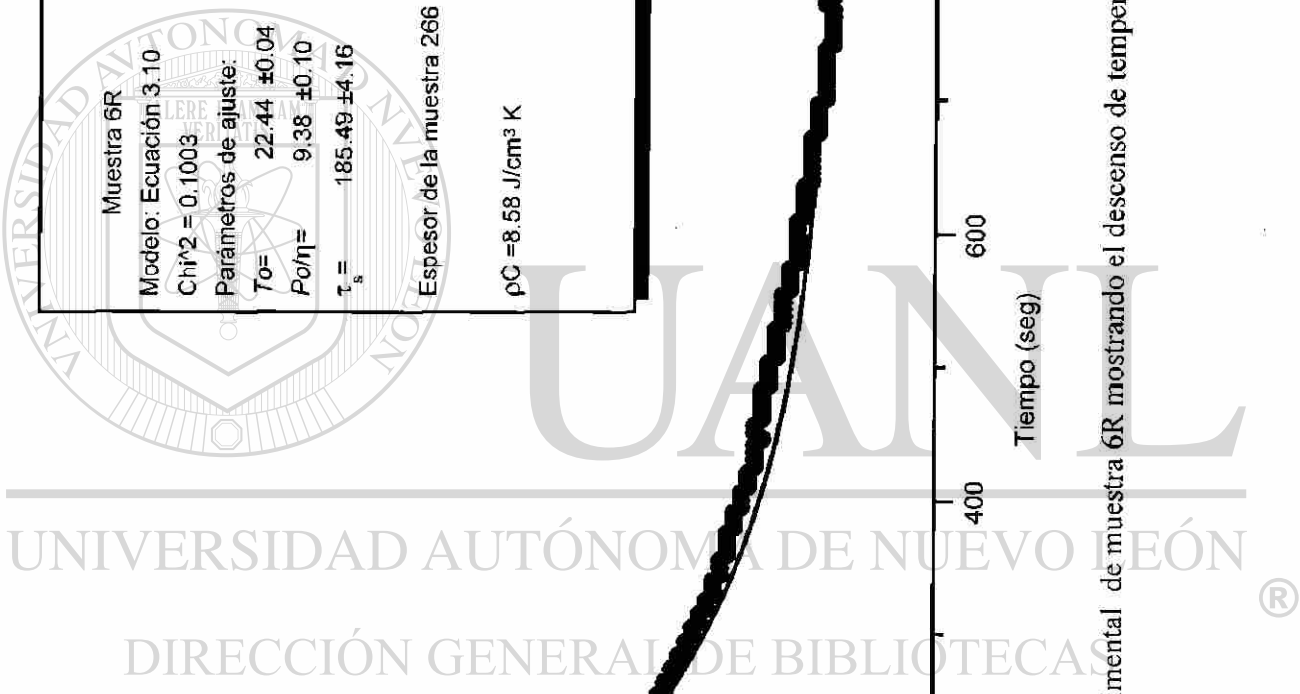


Figura 7.12 Gráfico experimental de la muestra 6R mostrando el ascenso de temperatura por iluminación continua y ajuste a la ecuación 3.6 .



Figura 7.13 Gráfico experimental de muestra 6R mostrando el descenso de temperatura y ajuste a la ecuación 3.10 .



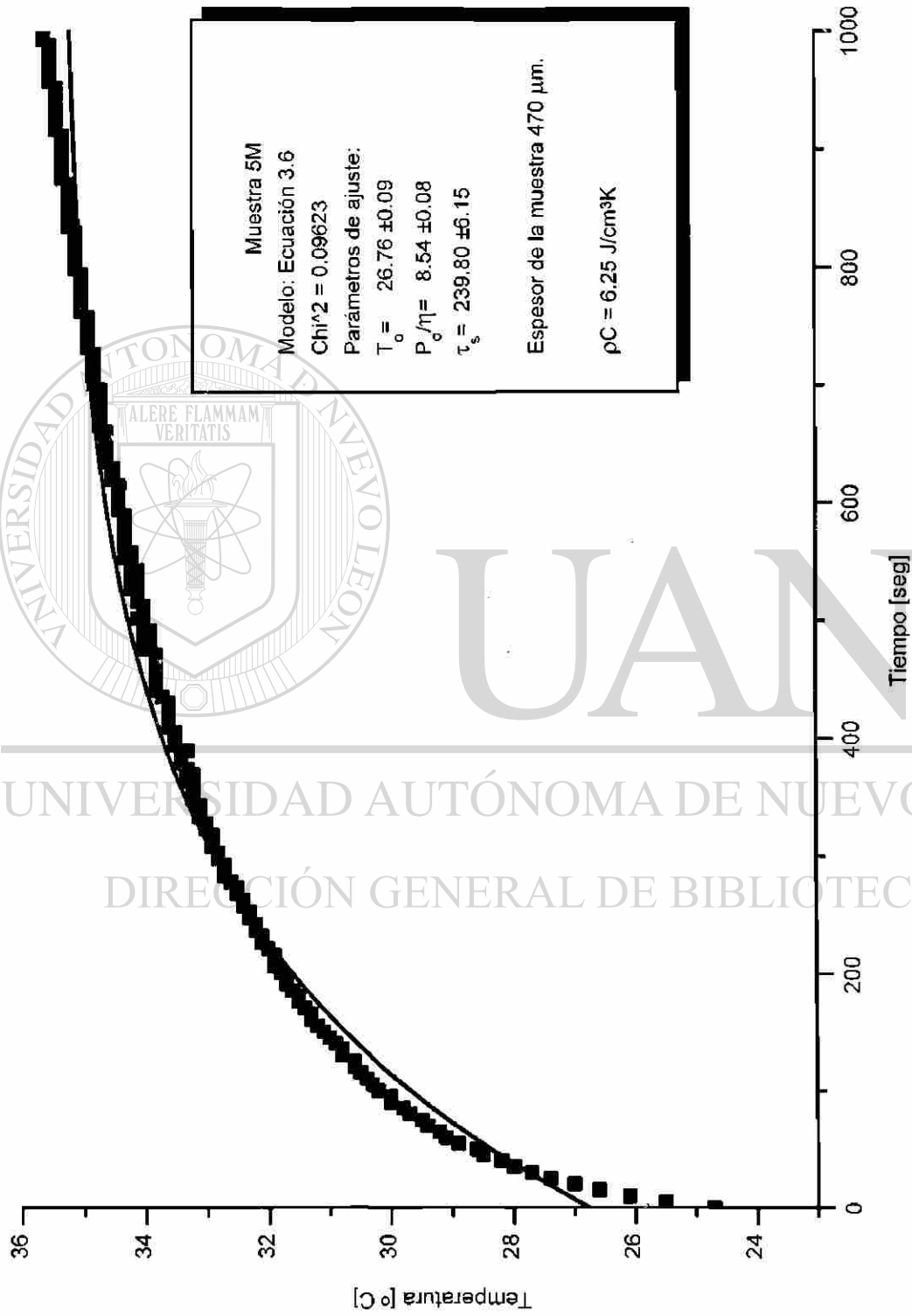
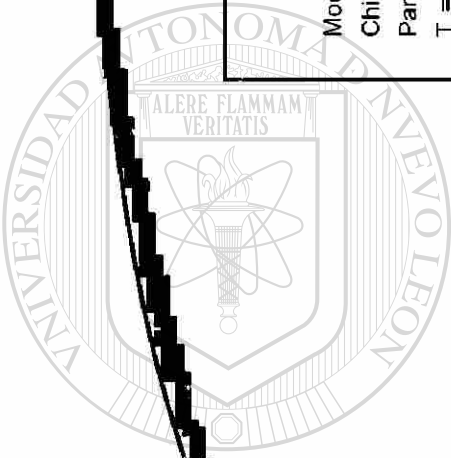


Figura 7.14. Gráfico experimental de muestra 5M mostrando el ascenso de temperatura por iluminación continua y ajuste a la ecuación 3.6 .



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





Figura 7.15 Gráfico experimental de muestra 5M mostrando el descenso de temperatura y ajuste a la ecuación 3.10 .

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 8.1 CONCLUSIONES DE TESIS

1.-El estudio de espineles cerámicos realizado en esta tesis constituye un ejemplo que ha demostrado la utilidad del efecto fotoacústico y de la relajación térmica en la determinación de las propiedades térmicas de materiales cerámicos refractarios.

2.- Las técnicas mencionadas, a diferencia de otros métodos, requieren de muestras muy pequeñas, de espesor en torno de 300 micras y de tamaño de 0.5 x 0.5 cm, aproximadamente. Esta cualidad permite la determinación de las propiedades térmicas en función de la posición dentro del lingote o del crisol. De esta manera es posible optimizar la obtención de muestras con propiedades térmicas adecuadas.

3.- Usando las cualidades mencionadas en el número 2 complementadas con mediciones de difracción de rayos x, de microscopía electrónica de barrido, se ha obtenido una imagen razonablemente consistente de las propiedades térmicas de las muestras, su composición química y su microestructura.

4.- En los materiales estudiados existe una correlación incipiente entre la difusividad térmica y el contenido porcentual y de la fase espinel  $MgAl_2O_4$ .

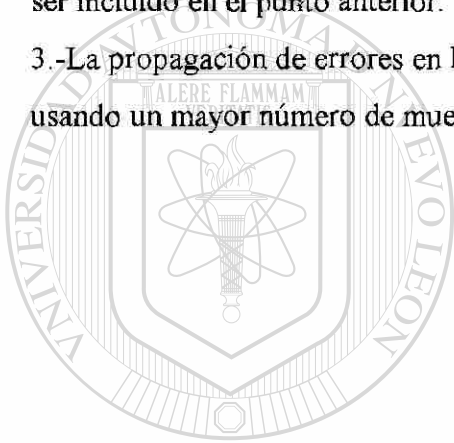
5.- La correlación entre la capacidad calorífica por unidad de volumen y el contenido porcentual de la fase espinel es más clara.

6.- El método de preparación térmica tiene influencia en la microestructura de las muestras: el diámetro promedio de grano y el grado de sinterizado es mayor en las preparaciones usando horno de resistencias que en las obtenidas por microondas.

7.- Un mejor sinterizado produce muestras con capacidad calorífica por unidad de volumen mayor, por lo que las muestras obtenidas usando calentamiento resistivo tienen mayor capacidad calorífica.

## 8.2 RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

- 1.- Un estudio de la influencia de los microporos y de las inclusiones gaseosas en las muestras es una propuesta para un siguiente trabajo.
- 2.- Un mejoramiento en el control de la preparación de las muestras y del sinterizado deberá ser incluido en el punto anterior.
- 3.-La propagación de errores en las mediciones podría manejarse con un estudio estadístico usando un mayor número de muestras.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## BIBLIOGRAFÍA

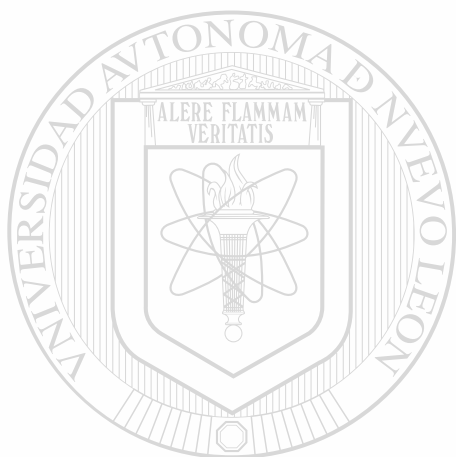
- 1.- R. Berman , Experimental Cryophysics (eds. F. E. Hoare, L. C. Jackson, and N. Kurti), chap. 10.10, p. 327. Butterworths, London (1961).
  - 2.- G. K. White, Thermal Conductivity (ed. R.P. Tye), vol 1, chap. 2, p69, Academic Press, London (1969).
  - 3.- J. Kopp and G. A. Slack , Cryogenics, vol 11, p22 (1971).
  - 4.- E Fait and H. Show, Ceramic Bulletin, vol 70, p. 125 (1991).
  - 5.- J. J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, J. Gonzalez-Hernandez, H. Vargas, F. Sanchez-Sinencio et. al, J, of Food Science, vol. 60, p. 1, No. 2 (1995).
  - 6.- A. Pinto Neto , H. Vargas, N. F. Leites and L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B, **41**,14,(1990) .
  - 7.- S. O. Ferreira, C. Ying An., I. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda and H. Vargas, Phys. Rev. B, **39**,11,(1989) .
  - 8.- W. E. Alvarez and D. E. Resasco, Journal of Catalysis, **164**, 467-476 (1996).
  - 9.- S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, J. Appl. Phys. **66** (12), 1989.
- 
- 10.- M. González, Tesis de Maestría, UANL, Mex, 1996.
  - 11.- A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
  - 12.- F. A. McDonald and G. C. Westel Jr., *J. Appl. Physc.* **49**, 2313 (1978).
  - 13.- P. Korpium and B. Buchner, *Appl, Physc. B*, **30**,121 (1983).
  - 14.- H. Vargas and L.C.M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 45 (1988)
  - 15.- G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **54**, 2383 (1983)
  - 16.- H. Margenau and G. M. Murphy, The Mathematics of Physics and Chemistry 2d. Ed. pp237, D. van Nostrand Company Inc. (Toronto New York London 1964)
  - 17.- O Possoa Jr., Tesis de Maestría, IFGW-UNICAMP Brasil (1985)
  - 18.- C. L. Cesar, Tesis de Doctorado, IFGW-UNICAMP Brasil (1985)
  - 19.- I. F. Perondi and L.C.M. Miranda, *J, Appl Physc*, **62**, 2955 (1987)



- 20.- N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas and L.C.M. Miranda, *J. Appl Phys.*, **61** , 3025 (1987).
- 21.- J. M. Yañez, Tesis de Doctorado, Dep. de Física CINVESTAV-IPN, México (1995)
- 22.- R. West, *Chemistry of Solid State Chemistry and its applications*, p.p.654-657
- 23.- E. Ryshkewiten and D. W. Richaersan, *Oxide Ceramics Physical Chemistry and Technology*, 2nd Edit, 1985, Academic Press Inc. Orlando, Florida.
- 24.- Handbook de diagramas de fases de cerámicos, CIDEMAC DES, FCQ, UANL
- 25.- Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, Edit. Wiley.
- 26.- O. Levesnspiel, *Ingeniería de la reacciones químicas*, 2da Ed., Edit Reverrté, 1995.
- 27.- A. C. Metaxas and R.J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, 1st Ed., IEE Power Engineering Series 4, 1993.
- 28.- C. Strauss, CSIRO, Clayton, Vic., Australia, *Proceedings 32nd Microwave Power Symposium, IMPI 1997*.
- 29.- Y.S. Touloukian, R. W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolaou, *Thermophysical properties of matter*, Plenum, Vol 10, New York, 1970

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
4.1	Puntos de fusión de mezclas de fases presentes en diagrama de figura 4.4 C=CaO, M=MgO, A=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
4.2	Puntos de fusión de fases presentes en diagrama de figura 4.4	33
7.1	Fases presentes determinadas por difracción de rayos x R= Horno de Resistencias M =Horno de Microondas	62
7.2	Difusividad térmica de las muestras medidas por fotoacústica	68
7.3	Datos bibliográficos de difusividad de sólidos puros	70
7.4	Resultados experimentales de capacidad calorífica por unidad de volumen	73



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
2.1	Principales mecanismos de generación de la señal fotoacústica. (a) Difusión , (b) Expansión , (c) Flexión termoelástica y (d) Efecto fotobárico	9
2.2	Esquema representativo de la celda fotoacústica cerrada convencional	10
3.1 a	Muestra a una temperatura T la cual irradia fotones con una potencia luminosa L, irradiada por una fuente de calor de potencia incidente Po	19
3.1 b	Aumento de la temperatura por irradiación continua	20
4.1	Etapas progresivas de la sinterización, comenzando de (a) una mezcla de polvos pobremente compactada a (b) una etapa inicial de contacto los granos, pasando a una etapa de (c) formación de poros debido a una red tridimensional de las partículas, y esto da (d) un sólido de poros independientes.	26
4.2	Estructura Cristalina del $MgAl_2O_4$	28
4.3	Diagrama de equilibrio para el sistema $MgO-Al_2O_3$	30
4.4	Diagrama $CaO-MgO-Al_2O_3$	32
5.1	(a) Cristales reactivos de $MgO$ y $Al_2O_3$ , (b) Migración de Iones $Mg^{2+}$ y $Al^{3+}$ a través de las interfases. (c) Gráfico de espesor al cuadro de producto espinel $NiAl_2O_4$ contra tiempo a diferentes temperaturas.	36
5.2	Carga espacio interfacial, (a) y reorientación (b) polarización	40
6.1	Diagrama Eléctrico de Horno de Resistencias Modelo 56623	45
6.2	Fotografía del Horno de resistencias LINDERG®	46
6.3	Arreglo experimental del equipo de microondas	47
6.4	Crisol de Porcelana mostrando pastillas de reactivos	48
6.5	Arreglo experimental para Crisol de alta Alúmina mostrando pastillas de reactivos sobre la cama de grafito	49
6.6	Esquema del arreglo experimental de las mediciones de difusividad térmica	51
6.7	Dibujo del interior el micrófono con muestra, que se utiliza experimentalmente para medir el efecto fotoacústico en la modalidad de celda abierta	52
6.8	Diagrama de flujo para obtener la señal fotoacústica (magnitud, fase) como función de la frecuencia del chopper	53
6.9	Montaje experimental para medición de $\rho C$	55
6.10	Detalle del montaje de la muestra dentro del criostato	56
6.11	Diagrama de flujo del procedimiento para adquirir los datos de la temperatura en función del tiempo	57
7.1	Diseño del crisol dentro de la cavidad en el equipo de horno de microondas	60

7.2	Imagen obtenida por MFB mostrando la microestructura de muestra 6R a 700X	65
7.3	Imagen obtenida por MEB de muestra 7M a 700X, mostrando una microestructura similar a la muestra 6R pero menor diámetro de grano y grado de sinterización	65
7.4	Imagen obtenida por MEB de la muestra 2R a 700X, mostrando la morfología de grano de espinel	66
7.5	Imagen obtenida por MEB de la muestra 2M a 700X, mostrando la morfología de grano típica de espinel	66
7.6	Imagen de la muestra 2R a 37X mostrando un corte transversal , donde los macroporos se deben a la expulsión de gases de CO <sub>2</sub>	67
7.7	Imagen de la muestra 7M a 65X mostrando corte transversal, donde se presentan granos deformados por fusión incipiente	67
7.8	Difusividad térmica contra composición peso de Espinel MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	69
7.9	Espectro fotoacústico de muestra 3R y ajuste al modelo térmicamente gruesa	71
7.10	Espectro fotoacústico de muestra 2M y ajuste al modelo térmicamente gruesa	72
7.11	Capacidad calorífica por unidad de volumen contra porcentaje peso de espinel MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	74
7.12	Gráfico experimental de la muestra 6R mostrando el ascenso de temperatura por iluminación continua y ajuste a la ecuación 3.6	76
7.13	Gráfico experimental de muestra 6R mostrando el descenso de temperatura y ajuste a la ecuación 3.10	77
7.14	Gráfico experimental de la muestra 5M mostrando el ascenso de temperatura por iluminación continua y ajuste a la ecuación 3.6	78
7.13	Gráfico experimental de muestra 5M mostrando el descenso de temperatura y ajuste a la ecuación 3.10	79

