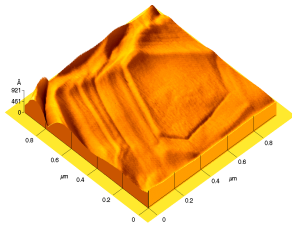


Efecto del hierro sobre la síntesis del espinel ⁱ

Juan A. Aguilar Garib, Ubaldo Ortiz Méndez, Moisés Hinojosa Rivera
UANL-FIME., Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, NL 66450, México
aaguilar@ccr.dsi.uanl.mx
Oxana V. Kharissova
FCFN-UANL
ovkharissova@ccr.dsi.uanl.mx



ABSTRACT

The influence of iron over the microstructure, order parameter and morphology of the spinel in the Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3 system is described in this document. Spinel was produced by means of electric resistance at $1400^\circ C$ and microwaves at temperatures over $2000^\circ C$. The obtained samples were analyzed by means of X rays diffraction, X rays spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) in contact mode. It was determined that iron in hematite promotes under certain condition spinel $MgAl_2O_4$ formation and that the order parameter is modified. Regarding morphology, the images show steps and flat zones that provided information about the growth mechanism of the crystals.

KEYWORDS

Spinel, microwaves, iron, order parameter.

RESUMEN

En este trabajo se describe la influencia del hierro sobre la microestructura, el parámetro de orden y la morfología del espinel en el sistema Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3 . El espinel fue producido calentando una mezcla de los óxidos en un horno de resistencia eléctrica a $1400^\circ C$ por 15 horas microondas como fuente de energía lo que permitió alcanzar temperaturas de más de $2000^\circ C$ y tiempos de procesamiento de tan solo 30 minutos. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, espectrometría de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA) en modo de contacto. Se determinó que el hierro agregado como hematita favorece en ciertas condiciones a la formación de espinel $MgAl_2O_4$ y que modifica el parámetro de orden. Con respecto a la morfología, las imágenes muestran escalones y terrazas, que proporcionan una idea sobre el mecanismo de crecimiento de los cristales.

PALABRAS CLAVE

Espinel, microondas, hierro, parámetro de orden.



Proyecto galardonado con el Premio de Investigación UANL 2001 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL el 7 de Septiembre de 2002.

EL SISTEMA MgO-Al₂O₃

El espinel magnesia-alúmina (MgAl₂O₄) tiene una estructura cúbica que muestra semejanzas y diferencias con la magnesia (MgO) y la alúmina (Al₂O₃). El MgO y el espinel tienen arreglos cúbicos en tanto que la alúmina tiene un arreglo hexagonal. Los iones Al³⁺ ocupan sitios octaédricos tanto en la alúmina como en el espinel, mientras que los iones de Mg²⁺ ocupan lugares octaédricos en el MgO y tetraédricos en el MgAl₂O₄ (figura 1).¹

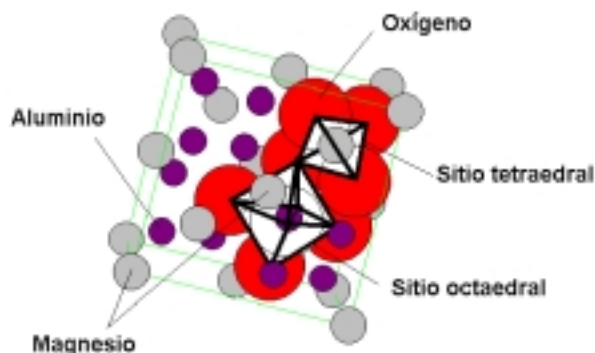


Fig. 1. Parámetros de red de la estructura del espinel, W. Kingery¹

El espinel MgAl₂O₄ es el único compuesto en el sistema MgO-Al₂O₃ y tiene un punto de fusión de 2135°C. Este espinel forma dos eutécticos, uno de ellos a 45% (en peso) de magnesia con un punto de fusión de 2030°C y el otro a 98% (en peso) de alúmina con un punto de fusión de 1925°C. Como ya se mencionó, la estructura está determinada por la configuración espacial de iones de oxígeno, que son relativamente grandes, con cationes trivalentes y bivalentes entre ellos. Debido al tamaño relativo de los iones de oxígeno es posible tener cierta distorsión de la red sin cambios mayores en ella. Esta situación da un amplio intervalo de composiciones para el espinel magnesia-alúmina. En éste, la relación MgO/Al₂O₃ es de 1/1 (28.2/71.8 en peso) pero varía en un rango bastante amplio. La mayoría de las composiciones tienen aproximadamente el mismo parámetro de red,² el cual está en el orden de 0.8nm a 0.85nm. Los parámetros del espinel están presentados en la tabla I.

Los iones de oxígeno en la red son equivalentes y forman una estructura base, de manera que las diferencias que se detectan mediante difracción de rayos X son pequeñas en cuanto a la posición de los

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

Átomo	Posición	Coordenadas Fraccionadas
O	32e	uuu;`u`uu;u`u`u;`uu`u;1/4--u,1/4-u,1/4-u; 1/4+u,1/4-u,1/4+u;1/4-u,1/4+u,1/4+u;1/4+u,1/4+u,1/4-u + centrado en las caras
Al	16d	5/8 5/8 5/8; 5/8 7/8 7/8; 7/8 5/8 7/8;7/8 7/8 5/8; + centrado en las caras
Mg	8a	000;1/4 1/4 1/4+ centrado en las caras

picos, por lo que es necesario prestar mayor atención a sus intensidades relativas.

El espinel es una solución sólida que se comporta de acuerdo a la interacción de las especies presentes, lo cual se considera cuantitativamente en termodinámica a través de la actividad. Lo que hace interesante al hierro es que tiene dos valencias (2+ y 3+) y entonces podría ocupar los lugares del magnesio o del aluminio. Es claro que las propiedades también dependerían de los sitios ocupados ya que la presencia de este tercer elemento cambia además el diagrama de fases de acuerdo a las nuevas actividades de las especies, ya sea 2+ y 3+.

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

$$A^{2+} dB^{3+} \cdot d[A^{2+} \cdot dB^{3+} \cdot d] O_4 \quad (1)$$

Aquí los iones localizados en los sitios tetraédricos están escritos antes del paréntesis, mientras que aquellos en los sitios octaédricos están adentro del paréntesis rectangular. El parámetro d define el grado de desorden, el desorden completo está dado por d igual a 1/3, en el espinel normal d es 1, mientras que para el espinel inverso d es cero. Los sitios

tetraédricos en la malla cúbica centrada en las caras de los iones de oxígeno tienen menor volumen que en los sitios octaédricos. En realidad la estructura se distorsiona por el movimiento de los iones oxígeno, los cuales incrementan el volumen de los sitios tetraédricos, pero disminuye el volumen de los sitios octaédricos.

La distribución de los cationes A y B depende de diferentes condiciones geométricas, radio atómico, valencia, y el estado de las cargas en la malla. Los sitios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos, así es de esperarse que los iones trivalentes vayan a los sitios tetraédricos mientras que los bivalentes, los cuales son más grandes, se acomodan en los sitios octaédricos.¹ La configuración electrónica también juega un papel importante en la distribución catiónica, ya que los electrones del metal pueden dar lugar a enlaces direccionados los cuales producen mallas con energía mínima.

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

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

donde: $x = 1 - \bar{d}$

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

La ecuación (2) permite cuantificar la normalidad del espinel, en esta ecuación cuando T disminuye hasta el cero absoluto se tiene espinel normal y cuando T tiende hacia el infinito, x tiende a 2/3, lo cual implica que \bar{d} es 1/3 cuando la malla está totalmente desordenada.

PRODUCCIÓN DE ESPINEL

Tomando en cuenta las consideraciones termodinámicas la magnesia y la alúmina deben reaccionar para formar espinel $MgAl_2O_4$. Pero en realidad es necesario calentar la mezcla de polvos MgO/Al_2O_3 a temperaturas elevadas, frecuentemente por encima de los 1200°C para tener una reacción a una rapidez apreciable. Si la reacción se llevara a cabo en fase sólida, la primera etapa sería la formación de un núcleo de $MgAl_2O_4$. Ésta es difícil por las diferencias que existen entre los reactivos y los productos, especialmente en lo que se refiere a la reorganización que se requiere para llegar al espinel.

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

En este caso es común agregar otros elementos para reducir las temperaturas de procesamiento, pero esto afecta las propiedades del producto final. Para este fin se utilizan generalmente ZnO y SiO_2 como impurezas. Cuando el Zn^{2+} está presente en la matriz de Al_2O_3 las vacancias de Al^{3+} u oxígeno se incrementan. El Fe_2O_3 también puede reducir la temperatura de sinterizado, por ejemplo, si los cristales de Al_2O_3 tienen 0.5 % (en peso) de Fe_2O_3 a 1500 °C, entonces el spinel Fe ($Fe_{1-x}Al_x$)₂O₄ comenzará a crecer.⁴ Es posible encontrar una proporción de aditivo que proporcione las mejores propiedades a la menor temperatura posible solamente cuando se entiende la naturaleza del espinel. Las pruebas de

difusión entre MgO y Fe_2O_3 para formar espinel MgFe_2O_4 mostraron que las dos interfases se movían a razón de 1:2.7, lo cual está cercano al valor ideal de 1:3. Se ha establecido³ que la difusión de Al^{3+} en el MgO a altas temperaturas está relacionado con la presencia de vacancias y también se ha demostrado que la presencia de éstas debido a la disolución de Al^{3+} en MgO es directamente proporcional a la concentración de Al^{3+} entre los 1560 y los 1900°C.

OBJETIVO

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

HIPÓTESIS

Basándose en las explicaciones dadas sobre el sistema MgO- Al_2O_3 se propone que la presencia de hierro favorece la producción de espinel a una temperatura de 1400°C, la cual es menor que la de fusión del espinel magnesia-alúmina. Dado que el hierro puede ser divalente (2+) o trivalente (3+), por lo que puede tomar los sitios ocupados por el magnesio o por el aluminio, se propone que el parámetro de orden del espinel producido a 2000°C con hierro es similar al que se produce a menor temperatura pero sin la presencia de hierro.

METODOLOGÍA

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

se ha demostrado que es posible alcanzar temperaturas del orden de los 2000°C por este medio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se preparó un conjunto de mezclas en el sistema MgO- Al_2O_3 - Fe_2O_3 . Debido a sus propiedades higroscópicas el MgO fue calentado hasta 800°C. Los reactivos MgO, Al_2O_3 y Fe_2O_3 fueron mezclados hasta obtener una mezcla homogénea de los polvos.

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

Con respecto a las muestras procesadas mediante microondas, el propósito era alcanzar mayor temperatura que en el horno convencional, sin considerar ni excluir la posible influencia de éstas en el proceso. En este caso el grado de dificultad para procesar las mezclas es mayor y por eso se describe con mayor detalle que la del calentamiento convencional. Las muestras fueron colocadas dentro de un crisol y luego colocadas en el interior de un horno de microondas con un magnetrón a 2.45 GHz y 800W. Los reactivos no absorben microondas a temperatura ambiente, por lo que es necesario utilizar un agente que sea capaz de absorberlas en esas condiciones y llevar los reactivos hasta una temperatura de alrededor de

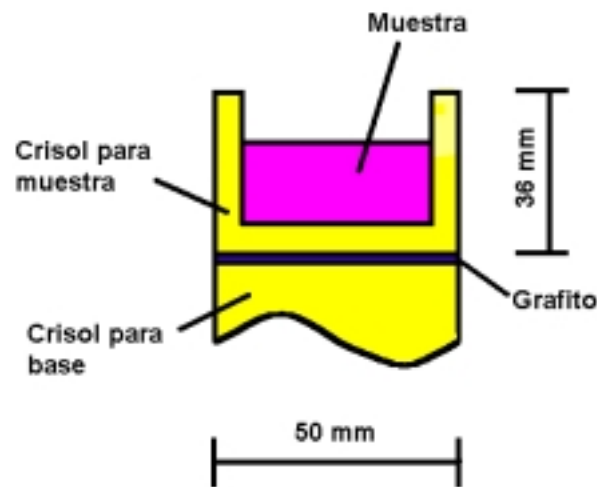


Fig. 2. Esquema del arreglo experimental mostrando la ubicación del grafito que se utilizó como auxiliar térmico en los experimentos con microondas.

400°C en la cual la alúmina absorbe este tipo de energía. De paso se puede comentar que aunque el MgO no absorbe microondas el espinel que se forma es mejor absorbedor que la alúmina, así, una vez que la reacción se inicia puede proseguir sin la ayuda del agente mencionado. De acuerdo a experiencias previas con este tipo de material⁵ las mezclas fueron expuestas a la energía de microondas por 30 minutos. Al igual que en el caso de calentamiento convencional, la composición de las mezclas se presenta junto con los resultados para facilitar su análisis. El arreglo experimental se presenta en la figura 2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones y composiciones de las mezclas se presentan en esta sección junto con los resultados obtenidos, ya que como se mencionó anteriormente, al tener en un mismo lugar las condiciones de preparación y las fases presentes se simplifica la discusión de los mismos. El caso del procesamiento convencional a 1400°C se presenta en la tabla II.

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

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

En esta tabla, los números arábigos correspondientes a las mezclas con las letras E ó D significan respectivamente el equilibrio termodinámico de la mezcla formulada y la composición real de la muestra obtenida a partir de esa formulación. Los asteriscos muestran los compuestos que no fueron calculados, ya sea porque faltan datos termodinámicos o debido a la gran variación en los datos existentes. Como ya lo dijo K. Jacob *et. Al.*,³ a pesar del importante papel del MgAl₂O₄ en la industria de refractarios, existe una falta de datos termodinámicos confiable para este compuesto. Es por eso que el equilibrio fue calculado suponiendo un comportamiento ideal de los componentes que forman una sola fase como Darken y Gurry lo sugieren en el caso de gases.⁶ Este método fue validado mediante comparaciones entre cálculos y comparaciones para los gases presentado en la referencia anterior, para algunos cerámicos presentados en una compilación de F. Hummer⁷ y los diagramas de Kingery *et. al.*¹ Los datos fueron obtenidos de las tablas de JANAF⁸ y O. Kuwaschewski y C. Alcock⁹ con buenos resultados. Los datos que se presentan como calculados en la tabla II son el resultado del modelo validado por este método.

En el proceso de síntesis de espinel a partir de los óxidos mencionados, los enlaces de los óxidos se deben romper para permitir la migración de átomos a distancias considerables (en escala atómica). Iones tales como Mg²⁺ en MgO y Al³⁺ en Al₂O₃ se suponen normalmente fijos en sus sitios en la red, de manera que es difícil considerarlos en otras posiciones. La presencia de un aditivo como la hematita puede disminuir la temperatura de procesamiento y hacer esto posible, ya que sin éste solamente a altas temperaturas tales iones tienen la energía suficiente como para dejar sus sitios normales y difundir a través del cristal. El agregar un aditivo equivaldría entonces a incrementar la temperatura.

La efectividad de la adición de la hematita (Fe₂O₃) como un aditivo se puede apreciar en que las muestras que fueron obtenidas a partir de mezclas sin hierro presentaron entre 39 y 48% molar de espinel MgAl₂O₄, dependiendo de la composición de mezcla.

Cuando se agregó 3% molar de hematita (Fe₂O₃) el porcentaje de espinel obtenido se incrementó al 64% molar. Un incremento de hematita al 5% molar

incrementó la formación de espinel al 76%, disminuyendo la magnesia (MgO) y la alúmina (Al₂O₃). Esto significa que la presencia de hierro favorece la formación de espinel, aunque no toda la magnesia reaccionó con la alúmina (figuras 3 y 4).

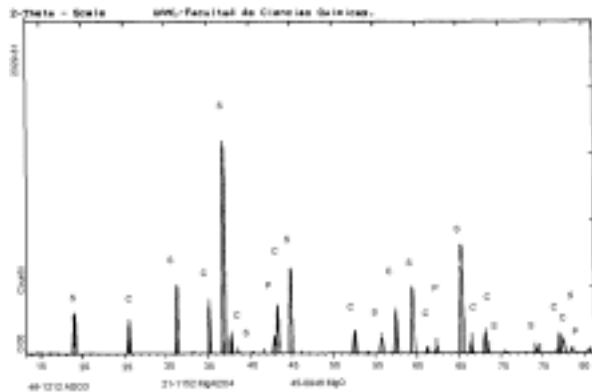


Fig. 3. Patrón de difracción de rayos X de una muestra con 5% molar de Fe₂O₃, 50% molar de MgO y 45% molar de Al₂O₃.

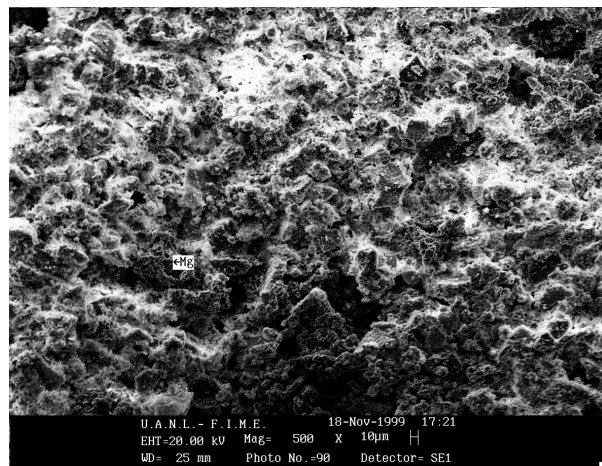


Fig. 4. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra con 5% molar de Fe₂O₃, 50% molar de MgO y 45% molar de Al₂O₃.

La presencia de menos de 9% molar de hematita permite la formación de espinel aunque el hierro no entra a formar parte de la estructura en general. Forman AlFeO₃ y no cambia su estado de oxidación a Fe²⁺. En las mismas condiciones MgAl₂O₄, MgO, Al₂O₃, y AlFeO₃ están presentes.

Como resultado del incremento de hematita al 10% molar se forman dos tipos de espinel, el MgAl₂O₄ y el Mg(Al_{0.91}Fe_{0.09})₂O₄ (figuras 5 y 6).

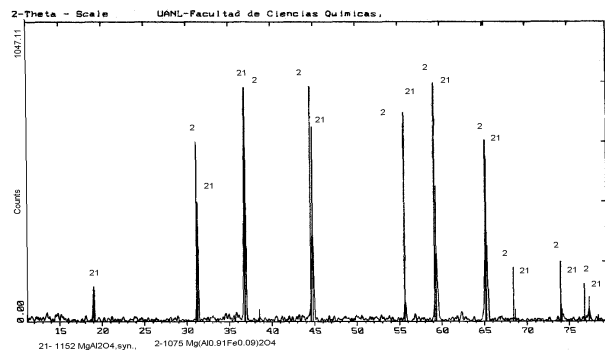


Fig. 5. Patrón de difracción de rayos X de una muestra con 10% molar de Fe₂O₃, 50% molar de MgO y 40% molar de Al₂O₃.

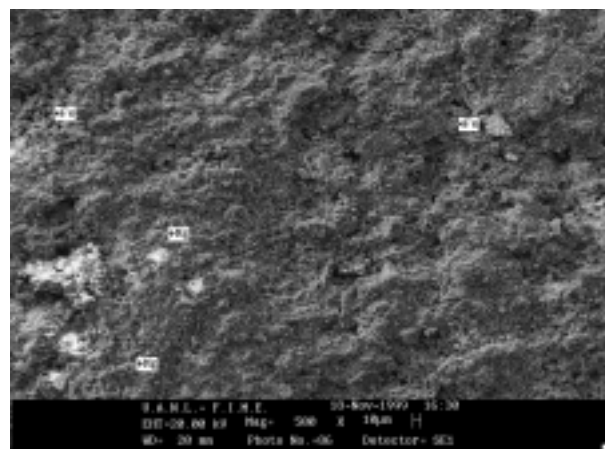


Fig. 6. Una imagen de microscopía electrónica de barrido mostrando las diferentes fases sin y con hierro de una muestra con 10% molar de Fe₂O₃, 50% molar de MgO y 40% molar de Al₂O₃.

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

El MgO reaccionó totalmente de manera que se puede decir que el Fe³⁺ entró en la red del MgAl₂O₄. Entre 20 y 45 % molar de Fe₂O₃, los iones de Fe³⁺ forman Mg(Al,Fe)₂O₄ en una sola fase.

Se encontró hematita libre a composiciones bastante arriba de este rango (más de 60% molar), pero observando cuidadosamente los patrones de difracción de rayos X se encuentra que la fase estable es maghemita (Fe^{III}₂O₃).

Aunque la nucleación es complicada en las condiciones en las que se sinteriza el espinel, se puede tener una serie de pasos sucesivos que den como resultado final el crecimiento de espinel. La presencia de Fe₂O₃ permite obtener espinel a temperaturas tan bajas como 1400°C. Las imágenes obtenidas

mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) dan mejor evidencia de este punto como se mostrará posteriormente.

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

Un análisis más concienzudo hace notar que cuando la temperatura es de $1400^\circ C$ (tabla II), concentraciones bajas de hematita producen espinel cerca de lo previsto termodinámicamente, sin embargo cuando se tienen 8.8% de hematita, el $MgAl_2O_4$ se forma en menor cantidad y los principales productos son $Mg(Al, Fe)_2O_4$, $AlFeO_3$ y $MgFe_2O_4$, aún y cuando termodinámicamente la producción del espinel no debería de disminuir con pequeñas cantidades de hematita.

Las mezclas y las muestras obtenidas en las pruebas con microondas en las que se alcanzó una temperatura de $2000^\circ C$ se muestran en la tabla III (siguiendo las reglas dadas para la tabla II): En este caso se puede decir que fue posible producir $MgAl_2O_4$ cerca del equilibrio termodinámico, sin embargo arriba de 15% de hematita, la cantidad de $MgAl_2O_4$ disminuye y ahora el principal es

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

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

$Mg(Al_{0.91}, Fe_{0.09})_2O_4$. Estas reacciones toman Mg y Al de la mezcla y así evitan la formación de $MgAl_2O_4$.

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

Tabla IV. Parámetros de red de diferentes especies encontradas en el sistema $MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. International Centre for Diffraction Data.¹⁰ Los puntos de fusión provienen de las referencias^{1 y 9}

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

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

En otras palabras, si la difusión de un ión no es posible debido a que la energía de activación es demasiado grande para ser alcanzada, entonces los experimentos que evalúan las constantes termodinámicas de este sistema particular incluyen criterios de equilibrio que toman en cuenta esta dificultad.

Jacob *et al.*³ explican como los datos termodinámicos están afectados por la distribución catiónica del espinel MgAl_2O_4 , lo cual es precisamente el caso aquí. Otro aspecto es que, como Zhang¹¹ lo estableció, la difusión del Al^{3+} en MgO a altas temperaturas está relacionado con la presencia de vacancias creadas por disolución de Al^{3+} en MgO , la cual es directamente proporcional a la concentración de Al^{3+} en el rango de 1560 a 1900°C. Por lo tanto, menos MgO significa menos disolución (y difusión) de Al^{3+} , lo cual en combinación con más Fe , el cual puede tener una valencia de 3+ o 2+, reduce aún más la oportunidad del Al^{3+} para moverse dentro de la red.

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

Si la explicación fuera la difusión y la distribución catiónica, a altas temperaturas (2000°C) existirían más productos de hierro y menos contenido de

hematita. En otras palabras, a altas temperaturas las composiciones de las muestras son más cercanas al equilibrio termodinámico solamente si la competencia para difundir del hierro y la alúmina es la misma que a baja temperatura (1400°C), lo cual no es el caso ya que los espineles de hierro son líquidos a la temperatura de 2000°C y la difusión es mayor. Por lo tanto, aun con esas condiciones los resultados deberían mostrar menos espinel alúmina-magnesia y más compuestos de hierro. En la tabla III, a pesar de lo discutido anteriormente en este documento, la fase líquida consume la mayor cantidad de óxidos de magnesio y aluminio contenido a lo esperado termodinámicamente. La descripción fenomenológica de la síntesis de espinel a partir de los óxidos precursores, tiene que ver con bandas de óxidos que deben de quebrarse para permitir la migración de átomos en distancias considerables (a escala atómica). Tales iones como Mg^{2+} en MgO y, Al^{3+} en Al_2O_3 son comúnmente determinados como fijos en los sitios apropiados en las celdas, así es difícil para ellos moverse a los sitios vacíos. Se puede suponer que los iones Fe^{3+} no entran en la estructura del MgAl_2O_4 , pero también que el Fe^{3+} cambia su estado de valencia a Fe^{2+} y forma el FeAl_2O_4 .

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

Se llevaron a cabo múltiples experimentos, además de los de la tabla II, para probar lo anterior. La figura 7 muestra el amplio rango de composiciones que fue empleado. Nótese la variedad de las posibles fases producidas en el sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

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

La adición sucesiva de hierro (como hematita), reduce la cantidad de espinel MgAl_2O_4 . Otro producto es $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, como se presentó en la tabla II.

Una observación importante fue que el espinel MgAl_2O_4 que fue producido con una concentración

Tabla V: Radio Atómico de los diferentes iones¹²

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

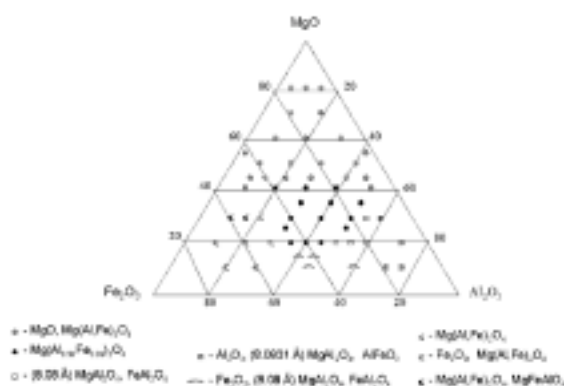


Fig. 7. Diagrama ternario para el sistema magnesita (MgO)-alúmina (Al₂O₃)-hematita (Fe₂O₃) en el que se muestran las composiciones estudiadas y las fases encontradas.

alta de hematita cambia su parámetro de red desde 8.0831 a 8.08 Å, esto produce ligeros cambios en los picos de difracción (Ley de Bragg). Otro aspecto es que la intensidad de los picos también varía, por ejemplo el plano (111) localizado a 19.028° (2θ) que tiene una intensidad relativa de 0.35 en el espinel cambia a una intensidad de 0.04 y 18.987°. La intensidad de los picos está relacionada al factor de estructura, y este último a las coordenadas fraccionales de cada átomo en la malla. Un aspecto que debe ser tomado en cuenta es que el parámetro de oxígeno, el cual corresponde a la distancia entre el ion de oxígeno y el vértice a lo largo de las diagonales, está afectado por la distorsión que se introduce en la malla por los iones metálicos. Por el tamaño de los sitios tetraédricos y octaédricos esto cambia, y los cationes pueden cambiar sus posiciones de tal forma que el parámetro de orden (d) del espinel se modifique, dando lugar a un factor de estructura que cambia los picos. La distribución de cationes que ha sido presentada (ecuación 2) corresponde a un espinel libre de hierro. La figura 8 muestra que la relación entre d (calculado a partir de la ecuación 2, parte baja de la curva) con respecto a la temperatura, permite ver que el espinel no es normal (En el espinel normal d es igual a 1).

El parámetro de red del espinel es 8.08 Å. En este trabajo se muestra que el espinel normal no se produce cuando la hematita está en pequeñas cantidades en la mezcla, también, a medida que la cantidad de hematita aumenta el espinel "normal" fue producido en mayor cantidad. El efecto neto del hierro es que la temperatura aparente aumenta cuando la

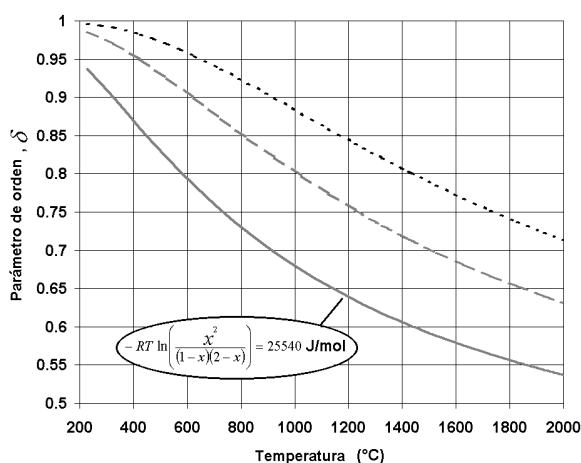


Fig. 8. Parámetros de orden d como función de temperatura.

hematita es parte del sistema, lo cual es razonable debido a que el punto de fusión de los compuestos de hierro son bajos. El efecto global está representado por la constante en la ecuación 2 (25540 J/mol), lo cual está relacionada a la energía para el proceso de difusión. De acuerdo a la explicación que relaciona las vacancias y puntos de fusión arriba descrita, más hierro implica que la difusión del aluminio es más difícil. En la figura 8 hay otras dos curvas calculadas con la misma ecuación, pero considerando 1.5 y 2 (curva superior) veces el valor de energía (38310 y 51 080 J/mol). La línea se mueve de tal manera que se puede observar que el orden del parámetro es casi el mismo a alta temperatura cuando el hierro está presente. Esto es, las curvas y los resultados están en buen acuerdo. Esto está soportado sobre el hecho que el patrón de la difracción de Rayos-X fue tomado a 25°C a partir de muestras obtenidas a partir de un horno de arco eléctrico, y el exceso de MgO fue removido en HCl caliente.¹⁰

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

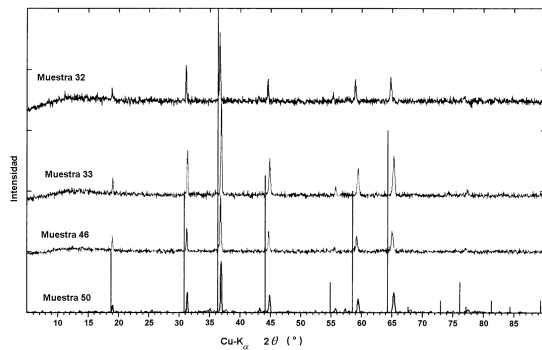


Fig. 9. Patrones de difracción de rayos X de varias muestras obtenidas a 1400°C que muestran $Mg(Al,Fe)_2O_4$. Las composiciones (% molar) son: Muestra 50) 35 MgO-55 Al_2O_3 -10 Fe_2O_3 ; Muestra 46) 50-MgO-40 Al_2O_3 -10 Fe_2O_3 ; Muestra 33) 40 MgO-55 Al_2O_3 -10 Fe_2O_3 ; Muestra 32) 40 MgO-40 Al_2O_3 -20 Fe_2O_3 .

Con respecto a la presencia del espinel $Fe(Fe_{1-x}Al_x)_2O_4$, este estudio está de acuerdo y amplía los resultados presentados por Moon y Philips¹³ a 1500°C.

Una vez que se ha comprobado la formación de espinel se llevaron a cabo las observaciones mediante microscopía de fuerza atómica, para tratar de describir las etapas posibles que intervienen en el crecimiento de los cristales de espinel. Se aprecia estructura celular para las dos rutas de producción utilizadas (convencional y microondas) (figuras 10 y 11). Se sugiere que es resultado del sobre-enfriamiento constitucional del sistema reaccionando debido a la acumulación de impurezas cerca de la superficie.

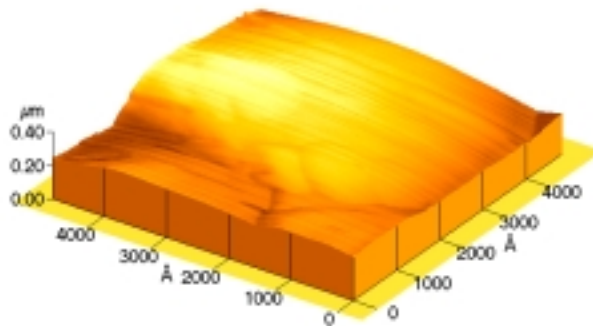


Fig. 10. Vista tridimensional (3D) de la superficie del espinel mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -45 MgO- 5 Fe_2O_3 , mediante calentamiento convencional.

El análisis de las fronteras de los cristales se llevó a cabo mediante espectrometría de rayos X (EDX) pone en evidencia una mayor concentración de hierro (tabla VI).

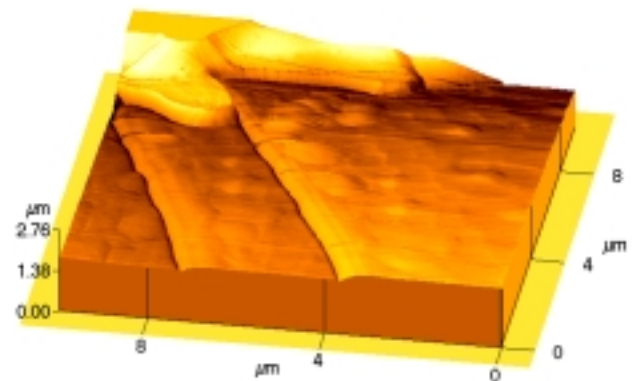


Fig. 11. Vista tridimensional (3D) de la superficie del espinel mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -35 MgO- 15 Fe_2O_3 , mediante microondas.

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

Tabla VI. Análisis mediante EDX en diferentes puntos de la frontera de los cristales de $Mg(Al,Fe)_2O_4$.

Elementos	Muestra obtenida a partir de una mezcla de 50 Al_2O_3 -30MgO-20 Fe_2O_3 (%molar) calentada convencionalmente	Muestra obtenida a partir de una mezcla de 50 Al_2O_3 -40MgO-10 Fe_2O_3 (%molar) calentada mediante microondas	Composición en el cristal tipo dendrita
O	59.2	64.37	62.44
Mg	5.26	4.74	26.1
Al	32.06	24.11	5.23
Fe	3.51	6.78	6.18
O	54	62.5	60
Mg	6.19	5.06	27.14
Al	35.7	24.71	5.54
Fe	4.11	7.73	7.32
O	56.68	62.59	58.93
Mg	5.95	3.9	28.15
Al	33.22	25.36	5.35
Fe	4.16	8.15	7.57
O	53.7	59.88	57.88
Mg	6.27	5.16	26.35
Al	35.48	26.74	6.5
Fe	4.55	8.23	9.27

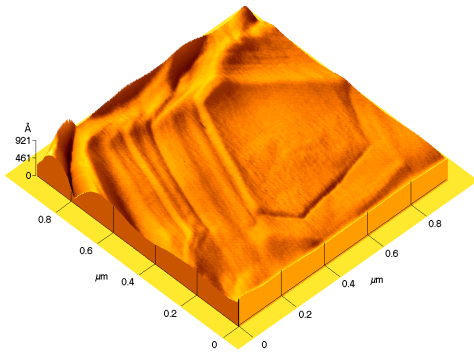


Fig. 12. Ejemplo típico de la morfología de la superficie clivada del espinel. Muestra de la Fig. 11.

(figura 12) vía la penetración de partículas en la estructura, pero solamente en sitios privilegiados para el crecimiento, los cuales son la fuente de los escalones. En las condiciones de crecimiento, las secciones con escalones desaparecen, dejando una superficie regular en la cual se puede dar crecimiento de nuevos escalones tan pronto como se presenten nuevas fuentes de escalones. Esto puede ser explicado por diferentes velocidades de crecimiento, las cuales dependen a su vez de la cantidad de materia llegando desde la superficie mediante difusión. Se observan además terrazas amplias sobre algunos de los escalones, las cuales sugieren crecimiento estable.

Algunos escalones muestran bordes redondeados (figura 13), lo cual demuestra que la difusión superficial puede no ser uniforme, y que en algunos casos lleva al empobrecimiento de soluto de un escalón y que en otros se den cristales elongados semejantes a dendritas (figura 14).

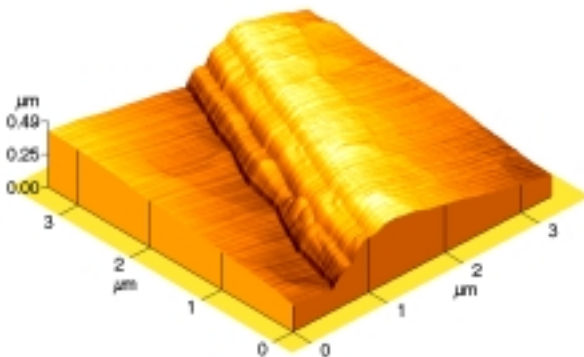


Fig. 13: Imagen de microscopía de fuerza atómica de la frontera de los escalones en una muestra que fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -30 MgO - 20 Fe_2O_3 , mediante microondas.

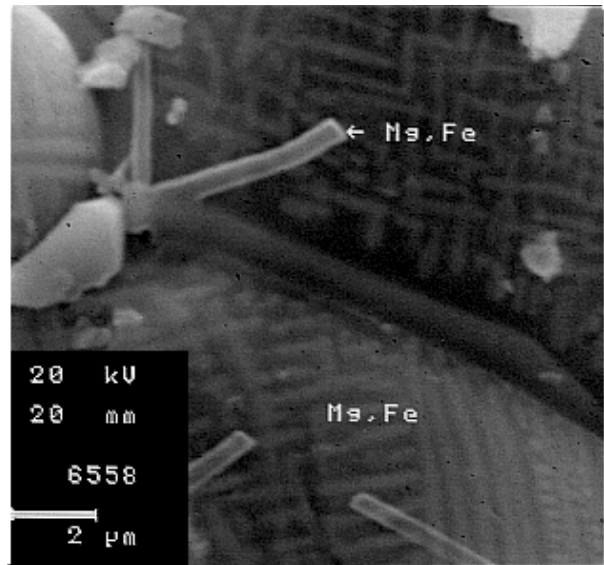


Fig. 14. Imagen de microscopía electrónica de barrido. La dendrita es más rica en Mg y Fe. La muestra corresponde a la de la Fig. 13.

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

Las observaciones realizadas mediante microscopía de fuerza atómica (figuras 15 y 16) además evidencian que en las muestras obtenidas mediante microondas hay crecimiento orientado, posiblemente en la dirección del campo eléctrico.

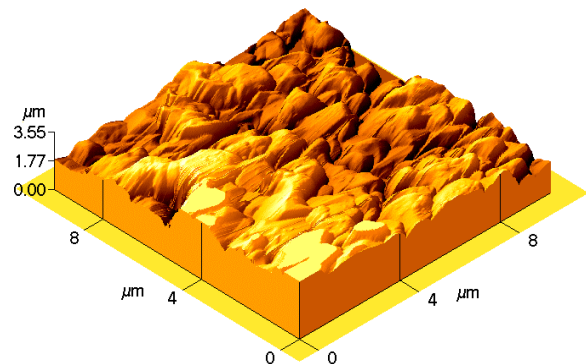


Fig. 15. Vista tridimensional (3D) del crecimiento de un cristal mediante microscopía de fuerza atómica en modalidad de contacto. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -30 MgO - 20 Fe_2O_3 , mediante microondas.

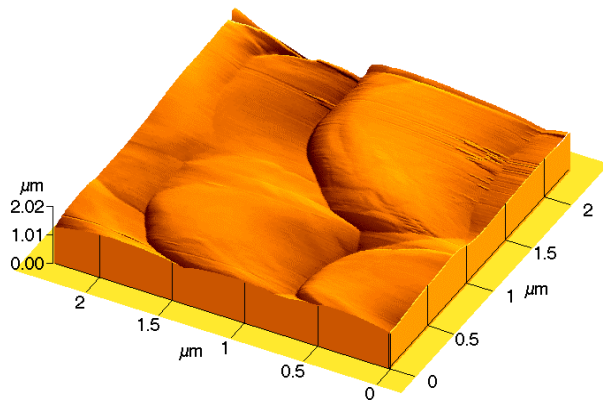


Fig. 16. Vista tridimensional (3D) del crecimiento de un cristal orientado. La muestra fue obtenida a partir de una mezcla (% molar) de 50 Al_2O_3 -45 MgO - 5 Fe_2O_3 , mediante microondas.

CONCLUSIONES

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

1. W. Kingery, H. Bowen, D. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, (1976) pp. 64, 991
2. D. Maschio, B. Fabbri, C. Fiori, "Industrial applications of refractories containing magnesium aluminum spinel", *Industrial Ceramics*, 8 (1988) 3, pp. 121-126
3. K.T. Jacob, KV. Jayedevan, Y. Waseda "Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of MgAl_2O_4 ", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998), pp. 209-212
4. V.K. Singh, R.K. Sinha "Low temperature synthesis of spinel" *Mater. Lett.* 31 (1997), pp. 281-285.
5. J. Aguilar, M. González, I. Gómez, "Microwaves

- as an energy source for producing magnesia-alumina spinel". *Journal of Microwave and Electromagnetic Energy*, 32 (1997), pp. 74-79
6. L. Darken, R. Gurry, "Physic Chemistry of metals", McGraw Hill Company (1953)
 7. F.A. Hummel, "Introduction to phase equilibria in ceramic systems", Marcel Dekker Inc. (1984), pp. 347-354
 8. D.R. Stull, Prophet, "Joint Army Navy Air Force Thermochemical Tables", National Standard Reference Data, Washington (1971)
 9. O. Kubaschewski, C.B. Alcock "Matallurgical thermo-chemistry", Fifth Edition, Maxwell Macmillan International Editions (1989), pp. 284, 294, 326, 328, 330
 10. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1997. Joint Commite on Powder Diffraction Data
 11. P. Zhang, T. Debroy, S. Seetharaman,"Interdiffusion in the MgO-Al₂O₃ spinel with and without dopants",. *Metallurgical and Mater. Transac. A.*, 27 (1996), pp. 2105-2114
 12. C. Boudias, D. Monceau, "CaRline Crystallography Version. 3.1", ESM Software (1998), France
 13. A.K. Moon, M.R. Philips, "Iron and spinel precipitation in iron-doped sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991), pp. 865-868