

# ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ISOTERMA EN EL PROCESO DE SÍNTESIS DEL COMPUESTO DE ESTRONCIO $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

## STUDY OF THE EFFECT OF ISOTHERM IN THE PROCESS OF STRONTIUM COMPOUND $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ SYNTHESIS BY A SOLID STATE REACTION

José Rodríguez-García<sup>1</sup>, Enrique Rocha-Rangel<sup>1</sup>, Enrique Martínez<sup>1</sup>, José Almanza<sup>2</sup>,  
Ana Leal<sup>3</sup>, Guillermo Munive<sup>3</sup>

- (1) Universidad Politécnica de Victoria, Departamento de Ingeniería en Tecnologías de Manufactura, Av. Nuevas Tecnologías 5902, Parque Científico y Tecnológico de Tamaulipas, 87138 Ciudad Victoria, Tamaulipas - México  
(2) Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Departamento de Cerámica, Carretera Saltillo-Monterrey, km 13, 75100 Saltillo, Coahuila - México  
(3) Universidad de Sonora, Departamento de Ciencias Químicas-Biológicas y de Salud, Boulevard Luis Encinas y Rosales s/n, col. Centro, 83000 Hermosillo, Sonora - México  
(e-mail: erochar@upv.edu.mx)

*Recibido: 21/09/2011 - Evaluado: 22/11/2011 - Aceptado: 03/02/2012*

### RESUMEN

Se estudió el efecto de la isoterma en la síntesis del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  por reacción en estado sólido. Se conformaron (100MPa) gránulos a partir de la mezcla 3:3:1 molar de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrSO}_4$ , respectivamente. Las muestras fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C por periodos de 4, 6, 8 y 10 horas. Las muestras, en presentación de polvo y pastilla, fueron analizadas por ATG, ATD, DRX y MEB, desde temperatura ambiente hasta los 1200°C. Los resultados de análisis térmico señalan que el rango de formación del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  es entre los 800 y 1200°C. Por otro lado, de acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, la formación del mismo se favorece al incrementarse la isoterma del tratamiento térmico. Existen dos fases meta-estables presentes durante el proceso antes mencionado, las mismas que son observadas en el MEB.

### ABSTRACT

The effect of the isotherm in synthesis of the strontium compound  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  by a solid state reaction has been studied. Were formed (100MPa) pellets from the 3:3:1 molar mixture of  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrSO}_4$ , each. The samples were thermally treated at temperatures of 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C for periods of 4, 6, 8 and 10 hours. Samples, in powder and pellet, were analyzed by TGA, DTA, XRD and SEM, from room temperature to 1200°C. Thermal analysis results show that the range of strontium compound  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  synthesis is between 800 and 1200°C. On the other hand, according to the patterns of X-ray diffraction, the formation of the same is favored with increasing isothermal heat treatment. There are two meta-stable phases present during the aforementioned process, the same ones observed in the SEM.

Palabras clave: sintetización; microestructura; tratamiento térmico; isoterma  
Keywords: synthesizing; microstructure; heat treatment; isothermal

## INTRODUCCIÓN

La sinterización es un tratamiento térmico cuyo objetivo es lograr un enlace coherente de partículas sólidas por medio de mecanismos de transporte de masa, lo cual ocurre a escala atómica. La aplicación de calor es la principal fuente de energía empleada en este proceso debido al contacto entre las partículas y a la tensión superficial. El objetivo de los estudios de sinterización es el entender como variables del proceso tales como temperatura, tamaño de partícula, presión, empaquetamiento atómico, composición química, isoterma y atmósfera envolvente influyen en la microestructura final. Existen cuatro categorías de sinterización: i) sinterización en estado sólido, ii) sinterización de fase líquida, iii) vitrificación y iv) sinterización viscosa, las cuales depende de la composición inicial de las muestras y la extensión necesaria para lograr la formación de las fases durante el tratamiento (Rodríguez, 2009). Por su parte, la sinterización reactiva es un proceso donde se forman nuevas fases durante el tratamiento térmico, es decir, se tiene como resultado la mejor fase de la reacción entre dos ó más componentes ó reactantes. Dicho de otra forma, la presencia de fases incompatibles (químicamente activas) permite obtener en una sola etapa, sólidos que en su microestructura contengan fases de alta temperatura de equilibrio, reaccionando entre sí y forman nuevas fases y mediante la presencia de líquidos transitorios se lleva a cabo la densificación y sinterización del sólido, con la característica de que dichas fases se encuentran uniformemente distribuidas en la matriz del sólido (Mendoza, 2003). Por otro lado, el estroncio se encuentra en la naturaleza en forma de celestita ( $\text{SrSO}_4$ ), siendo México uno de los principales exportadores de este mineral a nivel mundial. Este mineral puede ser procesado para formar compuestos tales como carbonatos, nitratos y óxidos (Rivera *et al.*, 2010). El carbonato ( $\text{SrCO}_3$ ) es el más importante de los compuestos de estroncio debido a sus aplicaciones, destacándose la producción de cinescopios para televisores a color y monitores de computadoras (Griffiths, 1985), como constituyente en los magnetos cerámicos (Liu *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2008) y en la industria de la fundición del aluminio (Hernández, 2009). Sin embargo, con el reciente lanzamiento al mercado de las pantallas planas (plasma, LCD y diodos), la principal demanda de dicho mineral ha ido a la baja, por tal motivo, el procesamiento de compuestos de estroncio derivados de la celestita y el estudio de las aplicaciones de los mismos ha tomado auge recientemente. Como ejemplo de ello se puede mencionar los llamados aluminatos de estroncio, los cuales tienen aplicaciones desde pigmentos luminosos de gran brillo y larga duración (Katsumata *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2008; Jinjun *et al.*, 2002; Qiao *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009), en sensores de medición de  $\text{CO}_2$  en procesos industriales (Goto *et al.*, 2003) y en la industria de los refractarios (Caprón & Douy, 2002; Ibarra *et al.*, 2010). El fundamento del proceso de sinterización de cualquier material, es decir, el conocimiento y control de los parámetros de sinterización resulta de suma importancia cuando se desea producir, a gran escala, compuestos con características peculiares.

Es por este motivo que la presente investigación se hace con el propósito de establecer una ruta óptima de procesamiento del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  dentro del sistema  $\text{SrCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrSO}_4$  por reacción en estado sólido. Además, se pretende determinar el efecto de la isoterma en el proceso de sinterización de dicho compuesto, verificando si se favorece o no la formación del mismo.

## METODOLOGÍA

Cantidades estequiométricas 3:3:1 molar de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrSO}_4$ , respectivamente se pesaron y se introdujeron dentro de un recipiente cilíndrico junto con bolas de alúmina y acetona (bajo punto de ebullición), el cual fue colocado sobre rodillos giratorios por un periodo de 2 horas asegurándose de esta manera, una homogenización total. Posteriormente, la mezcla se secó en un horno programable a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 12 horas. La pasta resultante se molió en un mortero con pistilo para eliminar aglomerados hasta obtener un polvo muy fino. Se conformaron pastilla de 5 y 20mm de diámetro por 3 y 5mm de espesor a una presión uniaxial de 100MPa. Se analizaron muestras, en presentación de polvo y pastilla (5mm de diámetro), en el analizador termo-gravimétrico (ATG) y en el analizador térmico diferencial (ATD). Los parámetros de operación fueron la aplicación de temperatura desde los  $25^\circ\text{C}$  hasta  $1200^\circ\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  para el caso del ATG y aplicación de temperatura desde los  $25^\circ\text{C}$  hasta los  $1200^\circ\text{C}$  con velocidad de calentamiento variada para el ATD. Para el caso del ATG, se registraron curvas correspondientes a la pérdida en peso de la

muestra en estudio, con su respectivo rango de temperatura. En el ATD se registraron curvas correspondientes a fenómenos físicos que se presentan en la muestra resultados de la aplicación de temperatura. Se analizaron muestras, en presentación de polvo y pastilla (20mm de diámetro), en el difractor de rayos X (DRX) y en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Las muestras analizadas, previamente fueron tratadas térmicamente a 800, 900, 1000, 1100 y 1200°C con isotermas de 4, 6, 8 y 10 horas y una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°Cmin<sup>-1</sup> en un horno tubular programable. Para el caso de DRX, las muestras se molieron finamente y se analizaron 3 gramos a una velocidad de barrido de 0.10°2θmin<sup>-1</sup>. Se obtuvieron patrones de difracción donde se registraron los picos correspondientes a las fases presentes en las diferentes muestras analizadas. De forma paralela, muestras tratadas térmicamente a las mismas condiciones que las analizadas en RDX, se prepararon metalográficamente y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se registraron microfotografías de las fases presentes en las diferentes muestras, observándose la morfología de las mismas.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### Análisis térmico

Para el caso del ATG, no se observó diferencia significativa entre los resultados obtenidos para muestras en presentación de polvo y pastilla. La Figura 1 presenta las curvas correspondientes a la pérdida en peso de muestras en presentación de polvo y pastilla, donde se observa un desfase en relación a la temperatura final de descomposición de alrededor de 50°C y es debido al efecto del compactado.

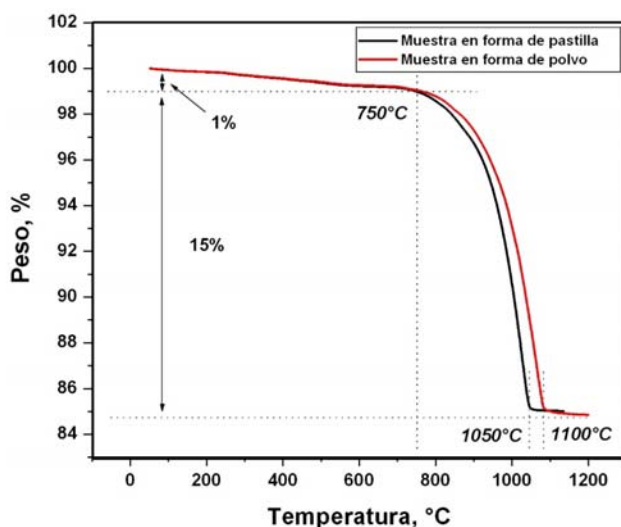


Fig. 1: Curva obtenida en el ATG de una muestra, representativa de la mezcla estequiométrica, en presentación de pastilla y polvo.

Analizando las curvas antes presentadas, entre los 100 y 750°C se observa una pérdida en peso del 1% correspondiente a la deshidratación de las muestras. Entre los 750 y 1050°C, se observa una pendiente muy prolongada de pérdida en peso de la muestra en presentación de pastilla (14%), correspondiente a la descomposición del SrCO<sub>3</sub> para formar SrO y CO<sub>2</sub>. Para el caso de la muestra en forma de polvo, la pendiente se observa entre los 750 y 1100°C. La Figura 2 presenta las curvas obtenidas en el ATD de muestras, representativas de la mezcla estequiométrica, analizadas en presentación de polvo y pastilla. La curva A corresponde a una muestra en presentación de polvo y analizada a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>, las curvas B, C y D corresponden a muestras en presentación de pastilla y analizadas a velocidades de calentamiento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, 5°Cmin<sup>-1</sup> y 3°Cmin<sup>-1</sup>, respectivamente.

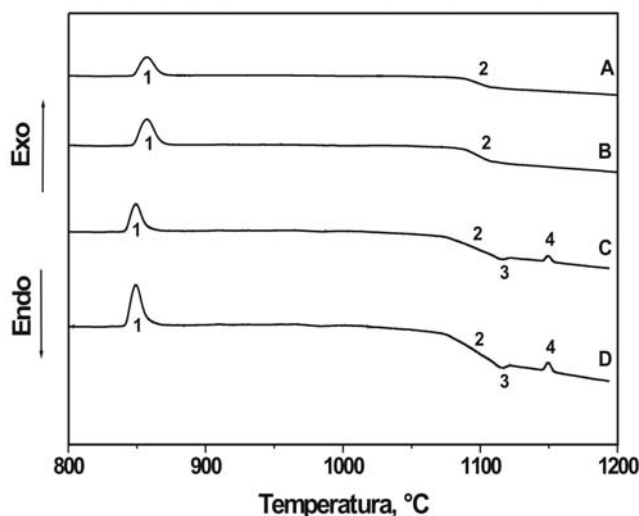


Fig. 2: Curvas obtenidas en el ATD representativas de muestras, correspondientes a la mezcla estequiométrica, analizadas en diferentes condiciones.

En todas las curvas se presenta un pico exotérmico a los 850°C (1), pero éste aumenta en intensidad conforme disminuye la velocidad de calentamiento y la muestra es compactada. Este pico corresponde a la formación de fase ó fases cristalinas en las muestras. Entre los 1080 y 1100°C existe una pendiente (2) que al igual que el pico exotérmico (1), esta se incrementa al disminuir la velocidad de calentamiento y a la acción de compactación de la muestra. Dicha pendiente corresponde a cambios estructurales en las fases presentes en las muestras. A los 1120°C en las curvas C y D se registra un pequeño pico endotérmico (3) que corresponde a la descomposición de una fase. Finalmente, a los 1150°C, en las curvas C y D se registra un pequeño pico exotérmico (4) que corresponde a la formación de una fase. Mediante las técnicas de análisis térmico se logró determinar el rango de trabajo para sintetizar de la mejor manera el compuesto de estroncio  $Sr_4Al_6O_{12}SO_4$ , ya que se sabe que la formación del mismo comienza aproximadamente a los 850°C y finaliza a los 1150°C. Sin embargo, estas técnicas sólo indican los fenómenos físicos ó químicos que se presentan en las muestras al estar expuestas a diferentes temperaturas. Con el empleo de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, se verificará cuales son las fases que se forman y se descomponen en dicho rango de temperatura.

#### Difracción de rayos X

La Figura 3 se presentan los patrones de difracción de muestras sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1150°C durante un periodo de cuatro horas. Se puede apreciar que en el patrón correspondiente a 800°C solamente se registran los picos de los reactivos iniciales (alúmina, carbonato y sulfato de estroncio). En estas condiciones no existe aún reacción entre los componentes debido al bajo porcentaje de descomposición del  $SrCO_3$  y por consiguiente a la poca presencia de SrO en el sistema. A una temperatura de 900°C, de acuerdo al patrón de difracción correspondiente, inicia la formación (en un porcentaje muy bajo) del compuesto de estroncio  $Sr_4Al_6O_{12}SO_4$ . Al aumentar la temperatura de sinterización (1000°C), el porcentaje de dicho compuesto se incrementa, mismo que se ve reflejado en la intensidad de los picos correspondientes. De igual forma, se detecta la formación de dos aluminatos de estroncio, el  $Sr_3Al_2O_6$  y el  $SrAl_2O_4$ . Los reactivos van desapareciendo en el patrón de difracción especialmente el  $SrCO_3$ . A una temperatura de 1100°C, la cantidad del compuesto de estroncio  $Sr_4Al_6O_{12}SO_4$  se incrementa, tanto en el número de picos registrados en el patrón de difracción, así como en la intensidad de los mismos. Además, no se registra la presencia del carbonato de estroncio y alúmina lo que quiere decir que reaccionaron por completo ó su concentración se encuentra por debajo del límite de detección del instrumento. Llegando a una temperatura de 1150°C, solamente se registra la presencia del  $Sr_4Al_6O_{12}SO_4$ .

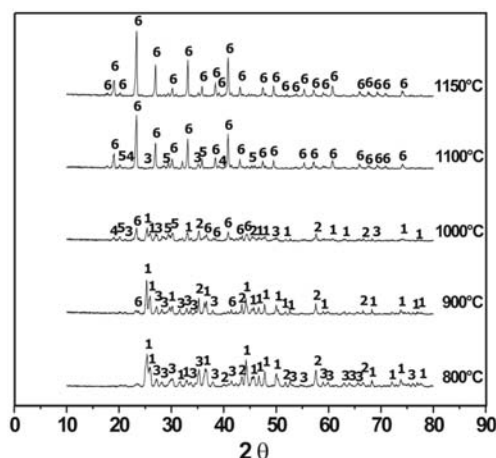


Fig. 3: Patrones de difracción de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas con una isoterma de 4 horas. 1: SrCO<sub>3</sub>, 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3: SrSO<sub>4</sub>, 4: Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 6: Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.

En la Figura 4 se presentan los patrones de difracción correspondientes a muestras sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1150°C con una isoterma de seis horas. Se puede apreciar que en el patrón correspondiente a 800°C, además de registrarse los picos característicos de tres los reactivos iniciales (alúmina, carbonato y sulfato de estroncio), se presenta un aluminato de estroncio, el Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Esto difiere con la muestra sinterizada a 800°C durante cuatro horas. A una temperatura de 900°C, se incrementa el número de picos correspondientes al aluminato de estroncio antes mencionado, además se detecta, en buena medida, la presencia del compuesto de estroncio Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>. Esto difiere del patrón de difracción de la muestra sinterizada a 900°C por cuatro horas (Fig. 3), ya que se registró el inicio de la formación del mismo. Al aumentar la temperatura de sinterización (1000°C), el porcentaje de los dos compuestos de estroncio se incrementa, mismo que se ve reflejado en la cantidad de picos registrados, así como en la intensidad de los mismos. De igual forma, se detecta la formación de un segundo aluminato de estroncio, el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El carbonato de estroncio reaccionó por completo y no se registran sus picos característicos en el patrón. A una temperatura de 1100°C, la cantidad del compuesto de estroncio Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> se incrementa, tanto en el número de picos registrados en el patrón de difracción, así como en la intensidad de los mismos. Además, no se registra la presencia del sulfato de estroncio y la alúmina lo que quiere decir que reaccionaron por completo dentro del sistema. Llegando a una temperatura de 1150°C, al igual que en el caso del patrón de difracción correspondiente a 1150°C de la Figura 3, solamente se registra la presencia del Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.

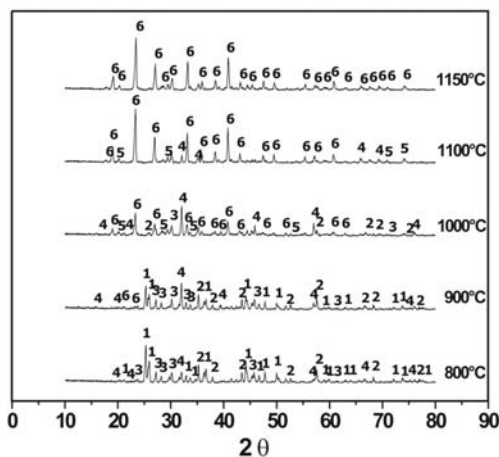


Fig. 4: Patrones de difracción de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas con una isoterma de 6 horas. 1: SrCO<sub>3</sub>, 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3: SrSO<sub>4</sub>, 4: Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 6: Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.

En la Figura 5 se presentan los patrones de difracción correspondientes a muestras sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1150°C con una isoterma de 8 horas. Se puede apreciar que en el patrón correspondiente a 800°C, además de registrarse los picos característicos de tres los reactivos iniciales (alúmina, carbonato y sulfato de estroncio), existe la presencia de dos compuestos de estroncio, el  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  y el  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . Este resultado difiere con los obtenidos en las isotermas más bajas ya que no se había reportado la formación del sulfoaluminato de estroncio a 800°C. A una temperatura de 900°C, se incrementa la cantidad tanto en número de picos como en la intensidad de los mismos correspondientes al compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . De igual forma, pero en menos intensidad, se incrementa la cantidad del aluminato de estroncio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . Estos resultados difieren de los obtenidos en las muestras sinterizadas a 900°C a menor tiempo de isoterma (Fig. 3). Al aumentar la temperatura de sinterización (1000°C), el porcentaje de los dos compuestos de estroncio se incrementa, mismo que se ve reflejado en la cantidad de picos registrados, así como en la intensidad de los mismos. De igual forma, se detecta la formación de un segundo aluminato de estroncio, el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . El carbonato de estroncio reaccionó por completo y no se registran sus picos característicos en el patrón. A una temperatura de 1100°C, se observa claramente como se incrementa la intensidad de los picos característicos del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , con muy poca presencia de los dos aluminatos de estroncio antes mencionados. Además, no se registra la presencia del sulfato de estroncio y la alúmina lo que quiere decir que reaccionaron por completo dentro del sistema. Al llegar a una temperatura de 1150°C, al igual que en el caso de los patrones de difracción correspondientes a 1150°C de las Fig. 3 y 4, solamente se registra la presencia del  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ .

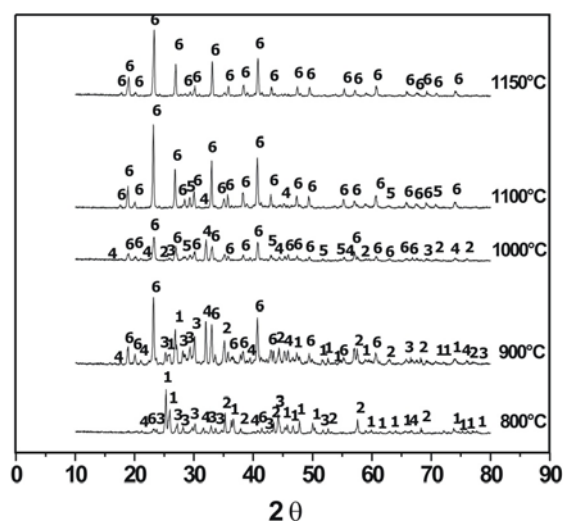


Fig. 5: Patrones de difracción de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas con una isoterma de 8 horas. 1:  $\text{SrCO}_3$ , 2:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3:  $\text{SrSO}_4$ , 4:  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 5:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y 6:  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ .

En la Figura 6 se presentan los patrones de difracción correspondientes a muestras sinterizadas a 800, 900, 1000, 1100 y 1150°C con una isoterma de 10 horas.

En el patrón de difracción correspondiente a 800°C, se muestran los picos de los tres reactivos iniciales (carbonato y sulfato de estroncio, alúmina), además se observa la presencia del aluminato de estroncio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  y del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . A 900°C, se puede observar una disminución en las intensidades de los reactivos, principalmente en el carbonato de estroncio. También se aprecia una intensificación de los picos difractados que pertenecen al  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , no así para el caso para el aluminato  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  que al parecer, en cuestión de cantidad permanece constante. Para el caso del patrón de difracción de la muestra sinterizada a 1000°C, se aprecia como aparecen nuevos picos del  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , el carbonato de estroncio termina por reaccionar, observándose la formación de un segundo aluminato de estroncio, el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Para una temperatura de 1100°C, se puede observar el incremento de los picos del  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  y los picos del primer aluminato de

estroncio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  decrecen en su intensidad, detectándose solamente los picos del segundo aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ). Los reactivos restantes terminan por reaccionar. A la temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , solamente se registra la presencia del sulfoaluminato de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ .

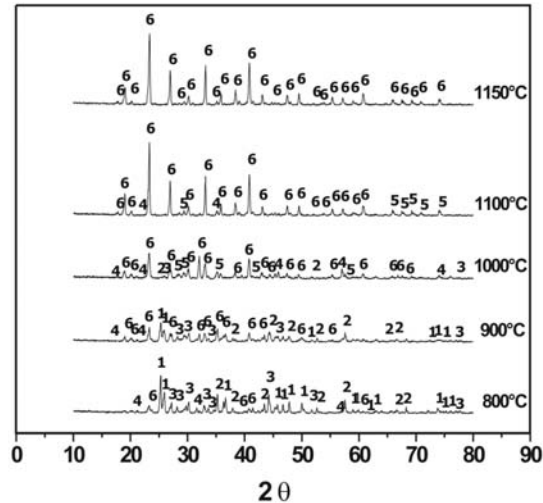


Fig. 6: Patrones de difracción de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas con una isoterma de 10 horas. 1:  $\text{SrCO}_3$ , 2:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3:  $\text{SrSO}_4$ , 4:  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 5:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y 6:  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ .

En resumen, durante el proceso de sintetización del sulfoaluminato de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , se lleva a cabo la formación de dos compuestos meta estables, el  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Existen reportes en la literatura acerca de la cristalización de los dos aluminatos de estroncio antes mencionados, teniendo estos un rango de estabilidad térmica desde 800 hasta los  $1500^\circ\text{C}$  para el caso del  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  y  $1760^\circ\text{C}$  para el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (Capron & Douy, 2002). Esto difiere de los registros reportados en las Fig. 3-6 debido a que en esta investigación se está trabajando con un sistema ternario, es decir, una vez formados los dos aluminatos de estroncio, al incrementarse la temperatura de sinterización, estos reaccionan con el sulfato de estroncio presente en el sistema para dar lugar a la formación del  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . La formación de los tres compuestos depende de la temperatura de sinterización y se favorece conforme se incrementa la isoterma. Sin embargo, en los cuatro tiempos de aplicación del tratamiento térmico (isotermas de 4, 6, 8 y 10 horas), el compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  finaliza su cristalización. De esta manera, con los resultados obtenidos de DRX se puede dar una mejor interpretación a las curvas obtenidas del ATD presentadas en la Figura 2. El primer pico exotérmico que se presenta a  $850^\circ\text{C}$  se relaciona con la cristalización del  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  y  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , esto como resultado de la reacción entre el SrO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrSO}_4$ , siendo el SrO producto del proceso de descomposición del  $\text{SrCO}_3$ . La pendiente que se presenta entre los  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  se relaciona con una transición de segundo orden, es decir, existe la cristalización de una nueva fase ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) involucrando un cambio en el  $C_p$  pero sin presentar calor latente (sin liberación de calor durante el proceso de sinterización). El pico endotérmico que se presenta a los  $1120^\circ\text{C}$  en realidad es un proceso de estabilización de la curva, es decir, no se relaciona con algún fenómeno físico (no se considera como pico). Finalmente el pico exotérmico que se presenta a  $1150^\circ\text{C}$  se relaciona con la reacción que se lleva a cabo entre el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  con el sulfato de estroncio que aun se encuentra en el sistema, dando por resultado la formación total del sulfoaluminato de estroncio.

#### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizaron estudios en el microscopio electrónico de barrido (MEB) en muestras, en presentación de pastilla, con el objetivo de visualizar las fases identificadas en DRX, y de esta manera, observar la morfología de las mismas durante el proceso de síntesis del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron seccionadas transversalmente, preparadas metalográficamente y recubiertas con pintura de oro

para de esa manera hacerlas conductoras. La Figura 7 presenta las microfotografías de dos muestras sinterizadas a 800°C con isotermas de cuatro y seis horas. Se observan los tres reactivos iniciales que se emplearon en la elaboración de la mezcla, la alúmina, el sulfato de estroncio y el carbonato de estroncio. La alúmina, la cual es identificada con el número 2, presenta formas aciculares de partículas alargadas de aproximadamente 5 micras de tamaño (imagen A y B), mientras que para el caso del carbonato de estroncio, el cual es identificado con el número 1, su morfología es homogénea en todas las partículas correspondientes, son esféricas de aproximadamente 1 micra de diámetro y se encuentran en proceso de sinterización, es decir, se encuentran en un proceso inicial de descomposición (dando lugar al óxido de estroncio), fusionando entre ellas formándose aglomerados y en algunos casos cuellos (imagen A y B). Se observa que las partículas correspondientes al sulfato de estroncio, las cuales son identificadas con el número 3, presentan morfología del tipo placa redonda de aproximadamente 8 micras de tamaño. Existe interacción entre los tres reactivos debido a la aplicación de temperatura de acuerdo a los espectros de EDS, teniendo en cuenta que se trata de un análisis semi-cuantitativo y se pueden obtener resultados muy cercanos a los reales. Considerando que la composición ideal del carbonato de estroncio es Sr: 59.35%, C: 8.13% y O: 32.52%, para la alúmina Al: 52.94% y O: 47.06% y para el sulfato de estroncio Sr: 47.71%, S: 18.43% y O: 33.76%, los resultados de EDS registrados en la Figura 7 son aceptables.

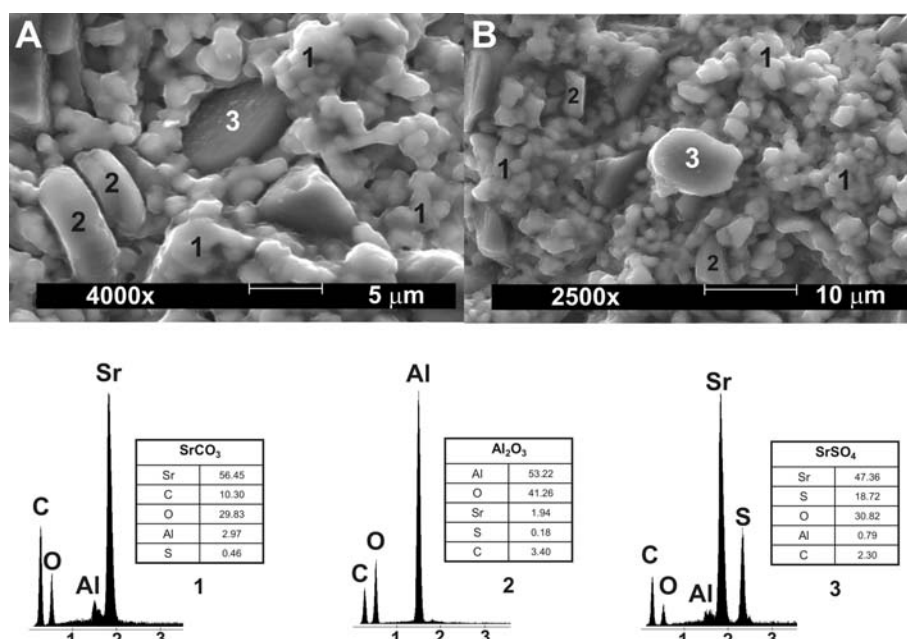


Fig. 7: Microfotografías de muestras sinterizadas a 800°C con isotermas de cuatro (A) y seis (B) horas.

La Figura 8 presenta las fases encontradas en las muestras sinterizadas a 900°C durante cuatro y seis horas. En la imagen correspondiente a cuatro horas de sinterización (A) se aprecia la formación de un aluminato de estroncio, el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acuerdo al análisis de EDS (composición ideal, Sr: 42.61%, Al: 26.26% y O: 31.12%). La morfología de las partículas de esta fase no presenta formas homogéneas, ya que en algunos casos son semi-redondas y en otros casos cuadradas de entre ocho y diez micras de tamaño. Este compuesto no fue detectado en DRX a estas condiciones de tratamiento térmico debido a que se encuentra en fase inicial de formación, es decir, menos del 5% y el equipo de DRX no puede detectarlo. Para el caso de la imagen correspondiente a la muestra sinterizada durante seis horas (B), se observa la presencia de un segundo aluminato de estroncio, el Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> basándose en el análisis de EDS (composición ideal, Sr: 63.67%, Al: 13.08% y O: 23.25%). Este compuesto tiene una morfología muy parecida a esferas casi perfectas en algunos casos, pero la mayoría se observan en proceso de formación. Este compuesto si se detectó en DRX a las mismas condiciones de tratamiento térmico, lo que quiere decir que existe más del 5% del mismo presente en la



muestra y este hecho corrobora el efecto del incremento de la isoterma en la cristalización de fases. La Figura 9 presenta las fases encontradas en las muestras sinterizadas a 1000°C durante cuatro y seis horas.

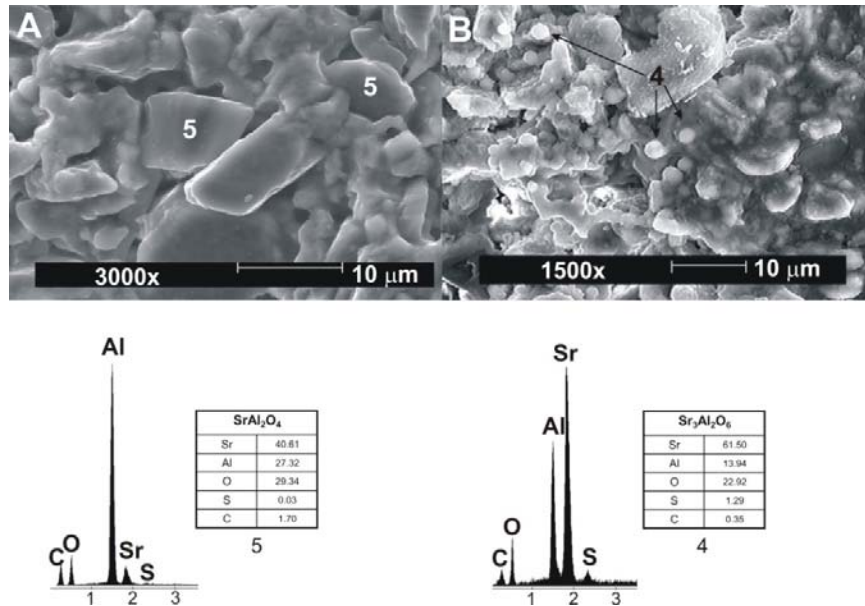


Fig. 8: Microfotografías de muestras sinterizadas a 900°C con isoterma de cuatro (A) y seis (B) horas. Se observa la formación de dos aluminatos de estroncio, el Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

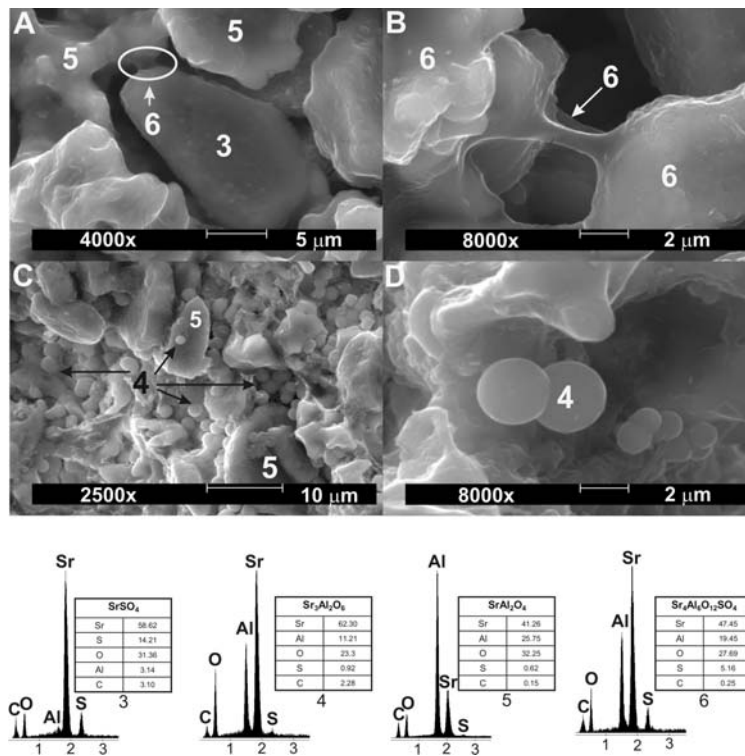


Fig. 9: Microfotografías de muestras sinterizadas a 1000°C con isoterma de cuatro (A, B) y seis (C, D) horas. Se observa la formación de tres compuestos de estroncio, el Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>.

En la Figura 9, en la imagen A correspondiente a cuatro horas de sinterización se puede observar la reacción que se produce entre una partícula de sulfato de estroncio con un aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ), dando lugar a la formación del compuesto  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  de acuerdo a los análisis de EDS (composición ideal Sr: 43.80%, Al: 20.20%, O: 31.90% y S: 3.90%). La imagen B corresponde a una segunda zona de la muestra tratada a cuatro horas de isoterma, se puede apreciar el proceso de sinterización entre partículas vecinas de  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , formándose entre ellas cuellos (líquidos transitorios). En la imagen C correspondiente a seis horas de sinterización se presenta el aluminato de estroncio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , el cual tiene una morfología de una esfera perfecta, aproximadamente de 2 micras de diámetro. Este compuesto comenzó su formación a los  $900^\circ\text{C}$  y se presentó en la Figura 8. La base donde se encuentran en contacto estas esferas corresponde al aluminato de estroncio  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo a los análisis de EDS. La imagen D fue tomada en la misma zona donde se obtuvo la imagen C, con la diferencia en los aumentos utilizados. La Figura 10 presenta las fases encontradas en muestras sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$  con isotermas de cuatro y diez horas.

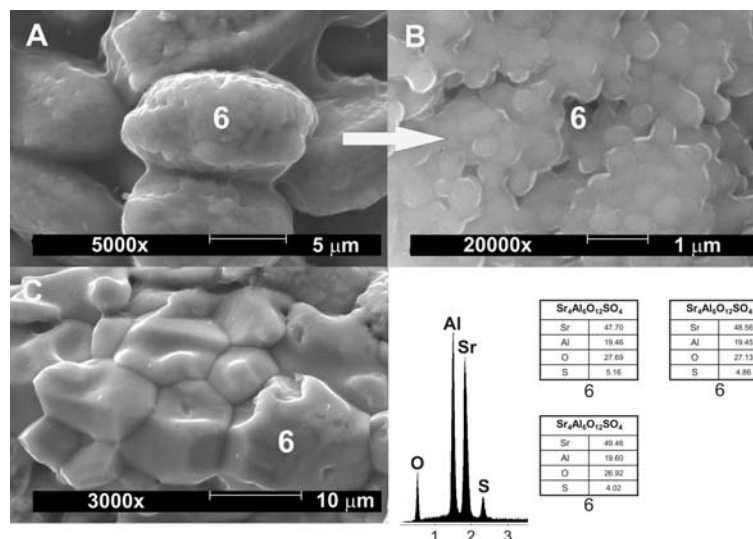


Fig. 10: Microfotografías de muestras sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$  con isotermas de cuatro (A, B) y diez (C) horas. Se registra únicamente la presencia del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ .

Según los resultados obtenidos, se establece que solamente se registró la presencia del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  en la totalidad de las muestras sin importar el tiempo de isoterma. En la imagen A (muestra sinterizada con cuatro horas de isoterma) se observa que las partículas se encuentran en proceso de sinterización, aglomerándose entre ellas. La imagen B es una microfotografía magnificada de una partícula de la imagen A donde se observa la densificación entre las micro esferas. La imagen C (muestra sinterizada con diez horas de isoterma) presenta el efecto de la isoterma en la densificación de las mismas.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Mediante las técnicas de análisis térmico, se determinó el rango de temperatura correspondiente al proceso de sinterización del sulfoaluminato de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . En el ATG se obtuvieron curvas representativas de la pérdida en peso del carbonato de estroncio con respecto al incremento de la temperatura, es decir, se descompone en óxido de estroncio. Existe un desfase en cuestión de la temperatura final de descomposición que se relaciona con la compactación de la muestra, es decir, el compactado de polvos favorece la descomposición del carbonato de estroncio en el sistema ternario  $\text{SrCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrSO}_4$ . Este óxido reacciona con

alúmina y sulfato de estroncio presentes en el sistema para formar compuestos de estroncio, desde los 850°C hasta los 1150°C (ATD).

- En DRX se registraron los picos correspondientes a tres compuestos de estroncio, el  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ . Analizando los resultados, es claro el efecto de la isoterma en la formación de los tres compuestos antes mencionados, es decir, al incrementarse el tiempo de sinterización los tres compuestos se cristalizan a menores temperaturas (la formación de compuestos es favorecida). Sin embargo, sin importar la isoterma empleada, el sulfoaluminato de estroncio finaliza su proceso de sintetización a los 1150°C.
- Empelando la técnica de MEB se encontró que el aluminato de estroncio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  presenta una morfología esférica casi perfecta de dos micras de diámetro por partícula, el segundo aluminato de estroncio  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  carece de forma determinada y el sulfoaluminato de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  presenta una morfología de partículas redondas (en su mayoría) compuestas por aglomerados de pequeñas esferas de una micra de diámetro.

## REFERENCIAS

1. Capron, M. & Douy, A. (2002). Strontium dialuminate  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ : synthesis and stability. *Journal American Ceramic society*, 85 (12), 3036-3040.
2. Chang, Y.L., Hsiang, H.I. & Liang, M.T. (2009). Characterization of strontium aluminate phosphors prepared from milled  $\text{SrCO}_3$ . *Ceramics international*, 35, 1027-1032.
3. Goto, T., He, G., Narushima, T. & Iguchi, Y. (2003). Application of  $\text{Sr}\beta$ -alumina solid electrolyte to  $\text{CO}_2$  gas sensor. *Solid State Ionic*, 156, 329-336.
4. Griffiths, J. (1985). Celestite: new production and processing developments. *Industrial Mineral*, 218, 21-35.
5. Hernández, A. (2009). Efecto de la adición de aluminato y silicoaluminato de Ba y Sr sobre la mojabilidad de refractarios base sílice por aluminio líquido. Tesis de maestría. CINVESTAV Unidad Saltillo, México, 7-29.
6. Huang, Y., Jang, K., Wang, X. & Jiang, Ch. (2008). Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped strontium borate glasses containing  $\text{F}^-$  and  $\text{Li}^+$  ions. *Journal of rare earths*, 26 (4), 490-494.
7. Ibarra, M.N., Almanza, J.M., Cortés, D.A., Escobedo, J.C. & Torres, J. (2010). The effect of  $\text{SrSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$  on the corrosion and wetting by molten aluminum alloys of mullite ceramics. *Ceramics international*, 36, 1205-1210.
8. Jinjun, S., Jianjun, L., Yongfa, Z., Fan, W. & Xinrong, Z. (2002). Nanosized  $\text{SrCO}_3$ -based chemiluminescence sensor for ethanol. *Analytica chimica acta*, 466, 69-78.
9. Katsumata, T., Sasajima, K., Nabaie, T., Komuro, S. & Morikawa, T. (1998). Characteristic of strontium aluminates crystal used for long duration phosphors. *Journal of American Ceramic Society*, 81, 413-416.
10. Lui, N., Yan, G. & Shang, M. (2009). Magnetic and electric characteristic and abnormality of low-temperature resistivity in  $\text{La}_{0.67-x}\text{Er}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) system. *Journal of rare earths*, 27 (5), 834-838.
11. Mendoza, H. (2003). Análisis del comportamiento a alta temperatura durante el proceso de sinterización reactiva del sistema  $\text{SrO}-\text{SrSO}_4$ , pre – tratado con activación mecánica. Tesis de maestría. CINVESTAV Unidad Saltillo, México, 7-30.

12. Qiao, Y., Zhang, X., Ye, X., Chen, Y. & Guo, H. (2009). Photoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by solid-state reaction method. *Journal of rare earths*, 27(2), 323-326.
13. Rivera, J.C., Gallegos L., Moreno, B.S., Castañeda, M.A. & Herrera, M. (2010). Panorama minero del estado de Coahuila, 1-48.
14. Rodríguez, J.A. (2009). Síntesis y análisis fisicoquímico del compuesto de estroncio  $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$  por reacción en estado sólido en el sistema  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SrSO}_4$ . Tesis doctoral. CINVESTAV Unidad Saltillo, México, 16-21.
15. Zhou, Z.Y., Wu, X.S., Luo, G.S. & Jiang, F.Y. (2008). Effect of second introduced phase on magnetotransport properties of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3/0.33}$  ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) composites. *Trans nonferrous met. Soc.*, 18, 890-896.