

Influencia del tamaño de grano en la conductividad térmica a altas temperaturas en polvos aislantes de MgO

G. Peña Rodríguez¹

Lab. de Física Aplicada, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN
Legaria 694, Colonia Irrigación, 11500 México D. F.
Universidad Francisco de Paula Santander. A.A. 1055, Cúcuta, Colombia.

A. Calderón, R. A. Muñoz Hernández y A. Florido

Lab. de Física Aplicada, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN
Legaria 694, Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

Oscar Flores Macías

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje L. Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730 México D.F.

C. Falcony G.

Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, A.P. 14-740, 07000 México D.F.

Reportamos mediciones de conductividad térmica (K) de polvos de óxidos de magnesio (MgO) en un rango de temperaturas (T) de 250 a 1000 °C para muestras con tamaños de grano en tres rangos diferentes. Para esto implementamos una versión mejorada de la técnica de flujo de calor radial en estado estacionario de la norma ASTM2858-90. La mejora radica en la automatización de las mediciones para las temperaturas, lo cual permite disminuir significativamente el amplio margen de error. Nuestros resultados muestran un notable incremento lineal de K con T en cada caso, hasta del 200% cuando T pasa de 259 °C a 1012 °C. A una temperatura fija, K difiere significativamente entre cada muestra, hasta en un 100%, de manera que K aumenta con la disminución del tamaño de grano e inversamente.

We report measurements about the thermal conductivity (K) in magnesium oxide (MgO) powders in a range of temperatures (T) between 250 °C and 1000 °C for samples with three different grain sizes. In order to obtain these results we did an improvement in the steady state flow technique ASTM2858-90. This improvement consists in the automatic capture of temperature which allows to decrease the error. Our results show a lineal increasing of K as a function of T in each case, up to 200% when T pass from 259 °C to 1012 °C. At fixed temperature, K is different for each sample, up to 100%, the less is the grain size the more is the increasing of K and in the inverse case.

Keywords: Propiedades termofísicas, Altas temperaturas

1. Introducción

Los materiales en forma granular poseen una importancia especial en la industria por su amplia aplicación en reactores, explosivos, cerámicos, alimentos, aislantes eléctricos y térmicos, y en general en la ingeniería y tecnología moderna. El empleo de polvos metálicos y no-metálicos esta ampliamente difundido en los procesos de fabricación de nuevos materiales debido a que permiten obtener materiales con propiedades físicas y químicas particulares para usos cada vez más específicos, que ofrezcan un mayor beneficio a un menor costo.

En particular, para el caso de las propiedades termofísicas a temperaturas domésticas e industriales, los valores reportados son escasos, enfocados a una variedad de los materiales más comunes, y muy raros para materiales con características específicas como tamaño de grano, composición, pureza, etc [1].

Aún cuando existen reportes, tanto teóricos como experimentales, del estudio de la conductividad térmica en algunos materiales en forma de polvo [1-7], hay una gran diversidad de otros materiales para los que la información es muy escasa, y más aún del efecto de la temperatura y la distribución del tamaño de grano en este parámetro [8].

El MgO es uno de los más importantes productos del

magnesio usado a nivel industrial, es usualmente producido a nivel comercial por descomposición térmica de magnesita ($MgCO_3$) e hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). De la dolomita calcinada, se produce MgO el cual es usado en agricultura con el propósito de neutralizar acidez al abono y agregar calcio y magnesio a éste, además este tipo de MgO es usado en la industria refractaria como material de relleno [9,10]. México es uno de los mayores productores de MgO; los estados de Nuevo León y Coahuila, poseen grandes depósitos de dolomita de alta pureza, de la cual se obtiene el MgO por procesos de calcinación [13]. La morfología de estos polvos ha sido estudiada usando microscopia electrónica de barrido (SEM), analizándose el origen del grado de aglomeración y compactación durante el proceso de sinterización [14-16].

Debido a su pobre conductividad eléctrica y buena conductividad térmica a altas temperaturas (200°C a 1000 °C), el MgO en polvo es utilizado ampliamente por los fabricantes de resistencias eléctricas. Su aplicación principal es el calentamiento de líquidos, por ejemplo, en grecas y calentadores de agua, tanto a nivel doméstico como industrial [11]. En cada aplicación industrial el MgO en polvo requiere características específicas, los parámetros críticos son: tamaño de partícula, densidad, actividad y

¹E-mail: ggabrielp@yahoo.com

pureza química [12]. Las propiedades físicas de MgO en polvo son afectadas por el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y las impurezas. Hoy día, uno de los principales problemas en la producción de MgO en polvo es la densidad real, la cual influye en la obtención de un material cerámico con adecuado poder de compactación [9]

En este trabajo reportamos la medida de la conductividad térmica K a altas temperaturas (259 a 1012 °C) en polvos de óxidos de magnesio grado eléctrico con diferentes tamaños de grano (53 a 420 μm). La técnica implementada y utilizada esta basada en el flujo de calor radial en estado estacionario a través de la muestra, y es una modificación a la norma ASTM2858-90, donde la automatización en la toma de lecturas de las temperaturas conduce a un mejoramiento en la precisión del sistema de medición. Esto con el objetivo de disponer de un instrumento más exacto y realizar una análisis comparativo más exacto de los resultados.

2. Detalles Experimentales

Características de las muestras

Las muestras utilizadas consisten de polvos de óxidos de magnesio grado eléctrico, producido por Muscle Shoals Minerals Inc. Mediante el uso de tamices marca U.S. Standar Sieve, se realizó la separación de estos polvos de MgO en tres muestras con diferente distribución de tamaño de grano, los cuales se presentan en la Tabla 1. El proceso de separación del tamaño de grano se realizo utilizando la norma ASTM D2772-90.

Sistema de medición. En la figura 1, se presenta el esquema experimental usado para la medida de la conductividad térmica de las muestras.

Preparación de la celda. La resistencia de NiCr (2) se centra dentro del cascarón cilíndrico de Incoloy 800 (1) colocándose ambos en forma vertical y tapándose la parte inferior con un tapón de cerámico (3). Previamente se han colocado dos termopares tipo K (6) en la configuración anterior, uno a través de un pequeño orificio soldado a la resistencia (2), y el otro soldado al cascarón cilíndrico (1), los cuales son conectados al termómetro digital (TES1307) (5), el cual a su vez está conectado al computador a través del puerto RS232 (9).

Llenado de la muestra. Estando en esta configuración vertical, se deposita la muestra (4) en el interior del tubo (1) aplicando vibración mecánica por un lapso de 15 minutos para obtener compactación. Al finalizar, se sella el otro extremo del tubo con el otro tapón de cerámico (3).

Tabla 1. Distribución del tamaño de grano de las muestras de MgO en polvo grado eléctrico.

Muestra	Tamaño de grano (μm)
FULL-1	250 - 420
FULL-2	177 - 250
FULL-3	< 53

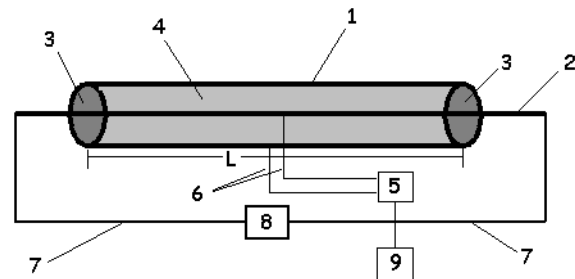


Figura 1. Esquema experimental, (1) tubo hueco (Incoloy 800), (2) varilla resistiva (NiCr 80-20), (3) tapones cerámicos, (4) muestra, (5) termómetro, (6) Termopares tipo K, (7) Conductor, (8) fuente variable ac (7V-300Amp.) y (9) computador PC.

Operación del sistema. El sistema anterior se coloca en el interior de una mufla tubular en forma horizontal. Mediante la fuente variable (8) (7Vol.-300Amp.), conectada a la resistencia (2) a través de los cables conductores (7), se suministra energía a la resistencia de NiCr, la cual por efecto Joule radia energía calorífica a la muestra. Luego haciendo uso de la computadora, se analiza el comportamiento de las temperaturas (T_1 resistencia y T cascarón) con el tiempo a través de la gráfica Temperaturas vs Tiempo, la cual es realizada por el software que lee la información del termómetro digital. Una vez estabilizada las temperaturas, que para el caso de las muestras utilizadas en este trabajo demora un tiempo aproximado de 2.5 horas, se registran los datos de T_1 , T y $DT/(T_1-T)$ en la computadora, así como su desviación estándar, la lectura de estos datos se realizó cada 5 segundos y por un tiempo de una hora. Mientras se registran los datos en la computadora se procede a medir la corriente I y el Voltaje V que son suministrados a la resistencia por la fuente, las cuales fueron medidas con el amperímetro digital de gancho (PROAM -MUL-100) y el voltímetro digital (PROAM-MUL-280) respectivamente. Este proceso se realizó cinco veces haciendo un barrido de mayor a menor temperatura. Una vez terminado el proceso anterior, usando un vernier digital (Mitutoyo) se miden los diámetros tanto del tubo cilíndrico (d), como de la resistencia de NiCr (d_r) y la longitud L del tubo cilíndrico ocupada por la muestra. El tiempo total utilizado para medir cada muestra fue de aproximadamente 18 horas.

3. Teoría

Si aplicamos coordenadas cilíndricas en la configuración que se muestra en la Figura 2, el flujo de calor a través de un elemento de área dA de la superficie cilíndrica en la dirección radial está dada por [17]:

$$dQ = -2\pi r L K \frac{dT}{dr} \quad (1)$$

Donde L es la longitud del cilindro de radio r , y K es la conductividad térmica del medio a la temperatura T .

Cada medición de K se realiza en condiciones estacionarias, luego, podemos considerar que para cada

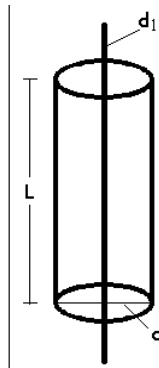


Figura 2. Configuración de cilindros concéntricos, usada en el modelo teórico, *d* diámetro del tubo, *d₁* diámetro de la resistencia y *L* longitud del tubo.

medición el rango de variación de *T* es limitado. De esta manera, podemos considerar que *K* varía linealmente con *T*, en la forma [18]:

$$K = K_a + b(T - T_a) \tag{2}$$

Donde *K_a* es la conductividad térmica a una temperatura de referencia *T_a* y *b* es una constante de proporcionalidad. Usando (2) en (1) obtenemos, después de integrar:

$$QLn[d / d_1] = 2pL[T_1 - T] \{ K_a + b[(T_1 + T) / 2 - T_a] \} \tag{3}$$

El término entre llaves en (3) representa la conductividad térmica *K_m* a la temperatura promedio $(T_1 + T) / 2$. Tomando en cuenta que la potencia promedio suministrada por la fuente a la resistencia se disipa como calor por efecto Joule, entonces el flujo de calor *Q* puede ser considerado como la potencia promedio, que para el caso de corriente alterna esta dado por:

$$Q = \bar{P} = VI / 2 \tag{4}$$

Donde *V* e *I* denotan el voltaje y la corriente medidos experimentalmente, respectivamente. Sustituyendo (4) en (3) y ordenando, se tiene:

$$K_m = \frac{VI Ln[d / d_1]}{4p L(T_1 - T)} \tag{5}$$

El error en el cálculo de la conductividad térmica debido a efectos de borde en el cascarón cilíndrico pueden ser despreciados si $L/d > 12$, y es de aproximadamente un 5% si $L/d > 4$ [8,19]. En base a lo anterior, utilizamos una

longitud del tubo cilíndrico de 155 mm con un diámetro de 12.7 mm ($L/d = 12.2$). El diámetro de la resistencia de NiCr fue de 4.21 mm con una longitud de 410 mm y se emplearon termopares tipo K calibre 26.

4. Resultados y Discusión

Para estudiar el efecto del tamaño de grano en la conductividad térmica de las muestras es necesario que las mismas estén compuestas de MgO en un buen grado de pureza, de manera que la existencia de otros posibles componentes se de en pequeñas concentraciones para asegurar una contribución despreciable de estas en la medición y los cambios en la conductividad térmica sean atribuidos solo a la diferencia en distribución del tamaño de grano entre las muestras.

Realizamos un análisis cuantitativo de fase, en las tres muestras a estudio, mediante el análisis de los Espectros de Dispersión de Energías (EDS). Para esto se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-JEOL-3300), los resultados se presentan en la Tabla 2.

De los resultados de la tabla 2, observamos que el grado de pureza en MgO de las muestras se encuentra alrededor del $94.8 \pm 2\%$. Se detecta la existencia de trazas de otras fases en una pequeña concentración de Si, Zr, Ca, Fe y menor aún de P y Al. Por lo anterior, se puede considerar que la presencia de estas otras fases no contribuyen en forma significativa a la conductividad térmica total de las muestras de MgO.

Aplicando el procedimiento descrito al inicio para el sistema de medición, se obtuvieron las lecturas de los parámetros *I*, *V*, *L*, *d*, *d₁*, *T* y *T₁*, para cada una de las muestras y para cada una de las cinco temperaturas indicadas en la tabla 3. Luego, mediante la ecuación (5) se determinó su conductividad térmica *K_m*. Los resultados se muestran en la misma tabla 3.

De acuerdo a los datos de la tabla 3, en la figura 2 se presentan las gráficas de la conductividad térmica en función de la temperatura, para cada una de las tres muestras descritas en la tabla 1.

En primer lugar, podemos observar que el margen de error en la determinación de esta propiedad térmica es no mayor al 16%, lo cual representa una mejora apreciable a la precisión que se obtiene mediante la aplicación sin cambio de la norma ASTM 2858-90, la cual reporta errores no menores al 20%. Esto se debe, esencialmente, a la automatización que realizamos en la toma de mediciones para las temperaturas. Es importante recalcar que el tiempo de medición para cada muestra fue de 18 hrs. Por otra parte,

Tabla 2. Análisis cuantitativo de fases para las muestras de la Tabla 1, porcentaje en peso, usando EDS-SEM.

MUESTRA	Mg	O	SI	Zr	Ca	Fe	P	Al
FULL 1	51.21	43.06	1.55	0.49	1.43	2.21	0.15	
FULL 2	53.25	42.93	1.01	0.13	1.54	0.87	0.08	0.33
FULL 3	50.99	42.90	2.10	0.34	2.65	1.53	0.09	0.18

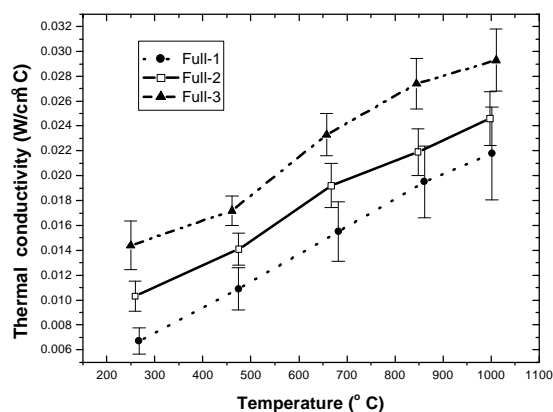


Figura 3. Conductividad térmica en función de la temperatura para las muestras de la Tabla 1.

los valores obtenidos están dentro del orden esperado, de acuerdo a valores reportados para muestras de MgO en polvo sin una distribución de tamaño de grano específica [20].

Comparando los valores para K del MgO sólido (0.60 W/cmK a 300 °K para un sólido policristalino, 99.5% puro y 98% denso [20]) con los de MgO en polvo, observamos que estos últimos son menores respecto a los primeros en dos ordenes de magnitud. En el proceso de flujo de calor, llevado a cabo mediante el mecanismo de transporte fonónico, toma lugar una dispersión en las proximidades de las fronteras de grano, siendo esta dispersión más intensa cuando en el recorrido aparecen espacios con aire ($K = 0.26 \times 10^{-3} W/cm^{\circ}C$ para el aire a 300°K [17]).

En los tres casos, K aumenta con la temperatura en el rango estudiado de 259 a 1012 °C de manera notable. Observamos un incremento que va desde el 100%, para la muestra 3, a más del 200% para la muestra 1, cuando T pasa de 259 a 1012 °C. Este comportamiento de K es aproximadamente lineal, siendo $\Delta K / \Delta T \sim 20 \times 10^{-6}$ para las muestras 1 y 2, y $\Delta K / \Delta T \sim 21 \times 10^{-6}$ para la muestra 3.

Para una temperatura dada, observamos diferencias significativas en el valor de K en muestras con diferente tamaño de grano, hasta del 100% entre las muestras 1 y 3 a $T = 259^{\circ}C$. Esto prueba la importancia de la distribución del tamaño de grano para el valor de la conductividad térmica de los polvos de MgO.

De los gráficos de la figura 3 observamos que el comportamiento de K es inverso con el tamaño de grano, es decir, K aumenta con la disminución del tamaño de grano y recíprocamente. Un mayor tamaño de grano permite la presencia de más espacio con aire en la muestra, lo cual conduce a una disminución en el flujo de calor a través de ella, debido al bajo valor de la conductividad térmica del aire [17].

5. Conclusiones

Reportamos mediciones de la conductividad térmica de polvos de MgO grado eléctrico en función de la distribución del tamaño de grano a temperaturas en el rango de 259 a 1012 °C. Nuestros resultados muestran, para una distribución de tamaño de grano determinada, un incremento lineal de la conductividad térmica con la temperatura, hasta del 200% cuando T pasa de 259 a 1012 °C. Para una temperatura fija se observan diferencias significativas en la conductividad térmica en muestras con diferente distribución de tamaño de grano, lo cual muestra que la distribución de tamaño de grano es un factor determinante en el valor de la conductividad térmica de los polvos de MgO. Además, se obtiene un comportamiento inverso de la conductividad térmica con la distribución del tamaño de grano, es decir, K aumenta con la disminución del tamaño de grano e inversamente.

Por otra parte, en virtud de la automatización en la toma de mediciones, respecto al sistema original de la norma ASTM 2858-(90), se obtuvo una mejora apreciable en la precisión de la medición, lo cual permitió realizar un análisis comparativo más exacto de los resultados.

Tabla 3. Resultados experimentales de la conductividad térmica K_m de las muestras, rango de 259 a 1012 °C.

	FULL-1	FULL-2	FULL-3
T (°C)	$K_m \times 10^{-3}$ (W/cm·C)	$K_m \times 10^{-3}$ (W/cm·C)	$K_m \times 10^{-3}$ (W/cm·C)
1012±16	22 ± 3.7	25 ± 2.2	29 ± 2.5
856±11	19 ± 2.9	22 ± 1.9	27 ± 2.0
669±13	16 ± 2.4	19 ± 1.8	23 ± 1.7
474±13	11 ± 1.7	14 ± 1.3	17 ± 1.2
259±15	7 ± 1.1	10 ± 1.2	14 ± 2.0

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por la CGPI-IPN a través de los proyectos 20010282 y 2001286, así como por el programa PIFI del IPN. Los autores agradecemos al Biólogo Ignacio Loza Martínez del CICATA-IPN y a las Ing. Marcela Guerrero y Ana Bertha Soto del CINVESTAV-IPN por su asistencia técnica.

Bibliografía

- [1] G.D. Ladiwala, K. Bala, N. S. Saxena and M. P. Saksena. Proceeding of the Twenty-second International conference on Thermal conductivity. Vol. 22. (Edited by Timothy W. Tong. Technomic Publishing CO. INC. Pensilvania 1994).
- [2] Y. Benveniste, T. Chen, and G. J. Dvorak. J. Appl. Phys., **67**, 2878-2884 (1990).
- [3] D. P. H. Hasselman and K. Y. Donaldson. Proceeding of the Twenty-second International conference on Thermal conductivity. Vol. 22. (Edited by Timothy W. Tong. Technomic Publishing CO. INC. Pensilvania 1994).
- [4] N.S. Saxena, P.R. Pradhan, Kanan Bala and M. P. Saksena. High Temperatures-High Pressures. **23**, 421-429 (1991).
- [5] X. O. Lu, Nilsson and J. Fricke, High Temperatures-High Pressures. **23**, 149 - 155 (1991).
- [6] Kanan Bala, P.R. Pradhan, N.S. Saxena and M.P. Saksena. Journal of Physics D: Applied Physics, **22**, 1068-1072, (1989).
- [7] Jie Luo and Ron Stevens. J. Am. Ceram. Soc., **80**, 699-704 (1997)
- [8] G.A. Slack and C. Glassbrenner, Phys. Rev. **120**, 782, (1960)
- [9] E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A. F Fuentes and P. Quintana. Polyhedron **19**, 2345-2351 (2000).
- [10] Michael J. McKelvy, renu Sharma, Andrew V. G. Chizmeshya, R.W. Carpenter and Ken Strib. Chem. Mater. **13**, 921-926 (2001).
- [11] Universal America Inc and Muscle Shoals Minerals Inc. Typical Data, Magnesia for Domestic and Industrial Heating Elements. Technical data. www.ucm-group.com
- [12] Lide, David R., ed. Handbook of chemistry and Physics, 78th edition, pp B-7, B-8 y B-24 (1998).
- [13] A.N. Copp., Am. Ceram. Soc. Bull. **75**, 135 (1996)
- [14] K. Itatani, M. Nomura, A. Kishioka, M. Kinoshita, J. Mater. Sci. **21**, 1429 (1986)
- [15] K. Itatani, A. Itoh, F.S. Howell, A. Kishioka, M. Kinoshita, J. Mater. Sci. **28**, 719-722 (1993)
- [16] M. H. Bocanegra, J. Mater. Sci. **28**, 3467- (1993)
- [17] F.P. Incropera. Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th ed., John Wiley & Sons, 90, (1996)
- [18] H. S. Carslaw and J. C. Jeager, *Conduction of heat in solids*. Second edition, Clarendon press-Oxford, New York, 2000.
- [19] W.D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc., **37**, 88, (1954)
- [20] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of Matter. Vol. 2, Thermal Conductivity – Nonmetallic Solids. New York-IFI/Plenum. (1970)