



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas

Departamento De Ingeniería Metalúrgica

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA METALÚRGICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ca_5Bi_3 OBTENIDO
POR ALEADO MECÁNICO Y SINTERIZACIÓN Y SU
TRANSFORMACIÓN DE FASE POR MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE BARRIDO”**

PRESENTA:

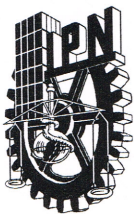
M. en C. Concepción Ramírez Luna

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JOSE ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 29 del mes de Febrero del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE

para examinar la tesis titulada:
"Síntesis y caracterización del sistema Ca5Bi3 obtenido por aleado mecánico y sinterización y su transformación de fase por microscopía electrónica de barrido"

Presentada por el alumno:

RAMÍREZ
Apellido paterno

LUNA
Apellido materno

CONCEPCIÓN
Nombre(s)

Con registro:

B	1	0	1	6	9	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:


DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.


LA COMISIÓN REVISORA


Director(a) de tesis

Director(a) de tesis


DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO


DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ

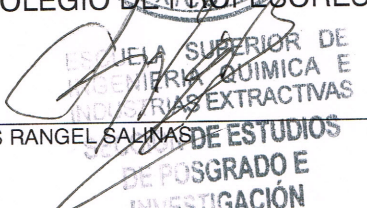

DRA. LUCÍA DÍAZ BARRIGA ARCEO

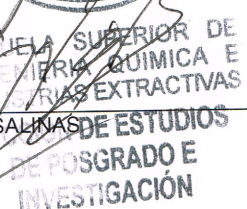

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ


DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO


DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. ELÍAS RANGEL SALINAS





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de Marzo del año 2016, la que suscribe Concepción Ramírez Luna alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, con número de registro B101692, adscrita a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-ESIQIE, manifiesto(a) que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. José Antonio Romero Serrano y Aurelio Hernández Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CA5BI3 OBTENIDO POR ALEADO MECÁNICO Y SINTERIZACIÓN Y SU TRANSFORMACIÓN DE FASE POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones cony_ramirez_5@hotmail.com, romeroipn@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Concepción Ramírez Luna
Nombre y firma de la alumna

INDICE

	Página
LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Proceso de producción y refinación de plomo	4
2.2. Proceso KROLL-BETTERTON	6
2.3. Etapa de separación de bismuto	10
2.4. Estado del arte	11
2.5. Principio del calorímetro	16
2.5.1. Metodología para la determinación de la Cp (ASTM E1269-05)	17
2.5.2. Cálculo de la Capacidad Calorífica a Presión Constante (Cp)	19
2.6. Información Termodinámica disponible de los compuestos Ca-Bi, Mg-Bi y Ca-Mg-Bi	20
3. Desarrollo experimental	23
3.1. Materiales	23
3.2. Equipo Experimental	25
3.3. Preparación de muestras para caracterización	27
3.4. Condiciones de trabajo en molienda mecánica	28
3.5. Secuencia Experimental	28
3.5.1. Procedimientos ensayados para la síntesis	28

3.5.1.1. Método A	28
3.5.1.2. Método B	29
3.5.1.3. Método C	29
3.5.1.4. Método D	29
4. Resultados y discusión	32
4.1. Sistema Ca-Bi	32
4.1.1. Difracción de Rayos X	32
4.1.2. Determinación del % de fases por el método RIR	34
4.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución	35
4.2. Sistema Mg-Bi	38
4.2.1. Difracción de Rayos X	38
4.2.2. Determinación del % de fases por el método RIR	39
4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución	40
4.2.4. Resultados de Calorimetría	42
4.3. Sistema Ca-Mg-Bi	53
4.3.1. Difracción de Rayos X	53
4.3.2. Determinación del % de fases por el método RIR	54
4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución	56
4.3.4. Calorimetría	59
5. Conclusiones	65
6. Referencias	66

No.	LISTA DE TABLAS	PÁG.
1	Posición de México en la producción mundial de bismuto y plomo	2
2	Información disponible de los compuestos Ca-Bi, Mg-Bi y Ca-Mg-Bi	21
3	Valores termodinámicos del compuesto Mg_3Bi_2	22
4	Entalpía de formación de los compuestos Ca_3Bi_2 y Mg_3Bi_2	22
5	Datos termodinámicos del compuesto Ca_3Bi_2	22
6	Características de los reactivos para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi	24
7	Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Bi	30
8	Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Mg-Bi	30
9	Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi (800° C)	31
10	Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi (900° C)	31
11	Porcentaje de fases determinados por el método RIR de los cuatro sistemas de síntesis	34
12	Resultados cuantitativos del sistema Ca-Bi con molienda, fusión y sinterizado	35
13	Concentración de las especies determinadas por el método RIR en el sistema Mg-Bi (% masa)	40
14	Porcentaje de fases de determinados por el método RIR	55
15	Resultados cuantitativos del sistema Ca-Mg-Bi, método D (800° C)	58
16	Resultados cuantitativos del sistema Ca-Mg-Bi, método D (900° C)	58
17	Composición de la muestra obtenida por el método C (800° C)	61

No.	LISTA DE FIGURAS	PÁG.
1	Producción de plomo en el mundo	2
2	Esquema del horno de soplo para la fusión de plomo	5
3	Etapas del proceso de refinación de Pb a nivel industrial	5
4	Energía Libre de Gibbs vs Temperatura de las reacciones de oxidación de Bi, Mg y Ca	6
5	Diagrama de fases del sistema Ca-Bi	8
6	Diagrama de fases del sistema Ca-Bi	8
7	Diagrama de fases del sistema Mg-Bi	8
8	Diagrama de fases del sistema Ca-Mg-Bi	9
9	Representación esquemática del calorímetro	18
10	Diagrama de flujo del desarrollo experimental	24
11	Bismuto en polvo	25
12	Magnesio en polvo	25
13	Gránulos de Calcio	25
14	Cámara de atmósfera controlada	27
15	Molino de bolas de alta energía	27
16	Horno de tubo	27
17	Calorímetro TGA/DSC 1	27
18	Resultados obtenidos por Difracción	33
19	Mapeo del sistema Ca-Bi con molienda, sinterizado y fusión	36
20	Micrografías de los 4 sistemas de síntesis a) molienda mecánica b) molienda mecánica y fusión, c) molienda mecánica, fusión y sinterizado y d) fusión	37
21	Patrón de DRX de las especies obtenidas en el sistema Mg-Bi	39

No.	LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)	PÁG.
22	Micrograffías de los productos obtenidos por los 4 métodos de Síntesis a) molienda mecánica, b) molienda mecánica y fusión, c) molienda mecánica, fusión y sinterizado, d) fusión	41
23	Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, con y sin E	43
24	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por molienda	44
25	Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda y fusión, con y sin E	44
26	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido Por molienda y fusión	45
27	Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, fusión y sinterizado, con y sin E	46
28	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, fusión y sinterizado	46
29.	Cambio de Cp de la reacción de oxidación de Bi calculado con el Programa FACTSAGE	47
30	Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por fusión, con y sin E	48
31	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por fusión	49
32	Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por fusión, con y sin E	50

No.	LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)	PÁG.
33	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por fusión	51
34	Capacidad calorífica del compuesto Mg_3Bi_2	52
35	Patrón de Difracción de R-X del sistema Ca-Bi-Mg	55
36	Mapeo del sistema Ca-Mg-Bi con fusión a 800° C	56
37	Mapeo del sistema Ca-Mg-Bi con fusión a 900° C	57
38	Micrografías de los productos obtenidos por los 4 métodos de síntesis a) molienda mecánica, b) molienda mecánica y fusión, c) molienda mecánica, fusión y sinterizado, d) fusión (800° C), e) fusión (900° C)	60
39	Capacidad calorífica por el método directo del sistema Ca-Mg-Bi obtenido por el método D (800° C)	62
40	Gráfica de C_p del compuesto Ca_3Bi_2 en función de la temperatura	64

RESUMEN

En este trabajo se ensayaron varios procedimientos para sinterizar los compuestos de los sistemas Ca-Bi, Mg-Bi y Ca-Mg-Bi, empleando polvos de los elementos puros (Ca, Mg, Bi) en las proporciones requeridas. Se ensayaron cuatro diferentes métodos de síntesis para determinar el procedimiento que permita obtener la mayor proporción de los compuestos intermetálicos. Los métodos ensayados consistieron en (a) Molienda mecánica, (b) Molienda mecánica seguida de una fusión, (c) Molienda mecánica, fusión y sinterizado, (d) Únicamente fusión.

Las muestras fueron caracterizadas mediante análisis químico, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Los patrones de DRX fueron analizados de manera cuantitativa mediante la técnica de Relación de Intensidad de los picos (RIR). Los procedimientos que permitieron obtener la mayor cantidad de los compuestos son: Para el sistema Ca-Bi se obtuvo 23.95% y 6.52% de los compuestos Ca_5Bi_3 y $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, respectivamente, empleando el método de fusión únicamente. Para el sistema Mg-Bi se obtuvo 76.63% del compuesto Mg_3Bi_2 , también con el método de fusión. Para el sistema Ca-Mg-Bi se obtuvo 13.34% de CaMg_2Bi_2 por el método de molienda mecánica + fusión + sinterizado, y 50.70% del compuesto Ca_5Bi_3 mediante el método únicamente de fusión. En todos los casos se observó la presencia de Bi metálico sin reaccionar y Bi_2O_3 .

Las muestras Mg-Bi y Ca-Mg-Bi fueron analizadas mediante calorimetría con el fin de determinar de manera aproximada la capacidad calorífica de los compuestos Mg_3Bi_2 y Ca_5Bi_3 . Para realizar este cálculo se restó la C_p de las impurezas que constituyen a la muestra, principalmente Bi y Bi_2O_3 .

ABSTRACT

Several methods to synthesize the compounds of the Ca-Bi, Mg-Bi and Ca-Mg-Bi systems were carried out by using powders of pure elements (Ca, Mg y Bi) with the required amounts. Four different methods were tested to determine the one which produces the highest amount of the intermetallic compounds. These methods are: (a) Mechanical milling, (b) Mechanical milling and melting, (c) Mechanical milling, melting and sintering, (d) Only melting.

The samples were characterized through chemical analysis, scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. The X-Ray patterns were analyzed quantitatively by the Reference Intensity Ratio method (RIR). The methods that produced the highest concentration of the compounds are: For the Ca-Bi system, it was obtained 23.95% and 6.52% of the compounds Ca_5Bi_3 and $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, respectively, using the method of melting only. For the Mg-Bi system, it was obtained 76.63% of Mg_3Bi_2 , also by the melting method. For the Ca-Mg-Bi system it was obtained 13.34% of CaMg_2Bi_2 by the method comprising mechanical milling + melting + sintering, and 50.70% of Ca_5Bi_3 by method of melting only. It was observed the presence of metallic Bi and Bi_2O_3 in all the samples.

The samples of the Mg-Bi and Ca-Mg-Bi systems were analyzed by calorimetry to estimate approximately the heat capacity of the Mg_3Bi_2 and Ca_5Bi_3 compounds. The C_p of these compounds was calculated by subtracting the C_p values of the impurities, mainly Bi and Bi_2O_3 .

1. INTRODUCCION

Procesamiento y refinación de plomo

El plomo se encuentra en la naturaleza principalmente como sulfuro conteniendo pequeñas cantidades de cobre, hierro, zinc, metales preciosos y algunas trazas de otros elementos. El principal mineral de plomo es la galena (PbS), que contiene 86.6% masa Pb, seguido de la cerusita ($PbCO_3$) y la anglesita ($PbSO_4$).

El plomo es un metal muy importante que se utiliza en un gran número de productos, tales como baterías para automóviles, baterías para sistemas de comunicación, pigmentos para pinturas, aditivos para gasolinas. Sin embargo, su uso se está reduciendo progresivamente por su carácter contaminante. Los principales productores de plomo en el mundo son: China, EU, India, México, Corea y Alemania. La **Figura 1** muestra la gráfica de los principales productores de plomo a nivel mundial, las estadísticas son del año 2012. La **tabla 1** resume el lugar que ocupa México en la producción mundial de bismuto y plomo.

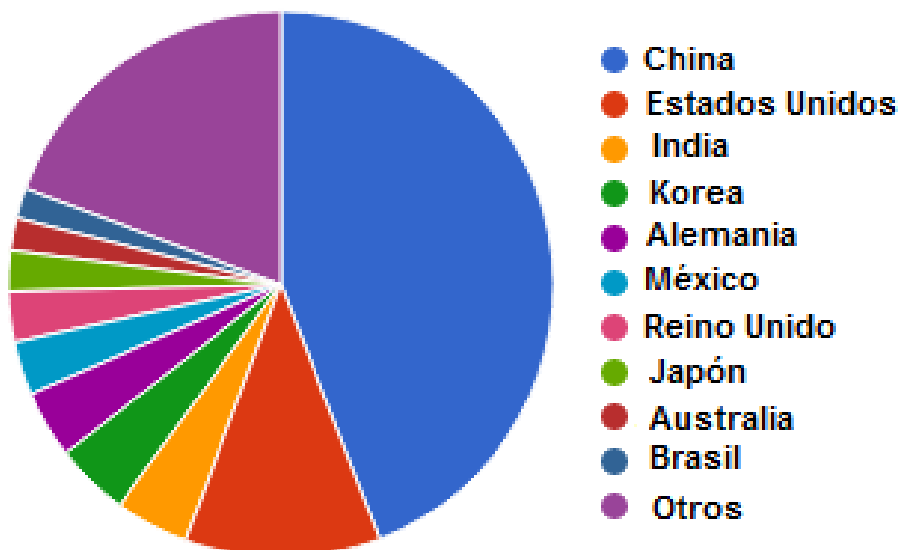


Figura 1. Producción de plomo en el mundo ^[1]

Tabla 1. Posición de México en la producción mundial de bismuto y plomo^[2]

Elemento	Producción <i>(miles de toneladas)</i>	Lugar mundial
Bismuto	1.000	2°
Plomo	141.000	5°

El plomo se emplea en la fabricación de baterías y en el revestimiento de cables eléctricos, se utiliza industrialmente en las redes de tuberías, tanques y aparatos de rayos X. Debido a su elevada densidad y propiedades nucleares, se usa como protector de materiales radioactivos, en numerosas soldaduras y diversos cojinetes metálicos. Los compuestos de plomo también se emplean en pinturas y pigmentos ^[1].

México ocupa el segundo lugar en el mundo en la producción de bismuto, solamente detrás de China. El bismuto se emplea como aleante del hierro, aluminio y cobre, en la fabricación de aleaciones de bajo punto de fusión, en las industrias farmacéutica, cosméticos, pinturas y cerámicos. Actualmente, algunos compuestos de bismuto se emplean como semiconductores.

La mayor cantidad de bismuto (90 a 95%) se obtiene como un subproducto de la refinación de plomo. Esto se debe a que el plomo y el bismuto son elementos con propiedades similares por lo que los depósitos de minerales de bismuto están asociados con los del plomo.

El método más común para separar bismuto del plomo es el denominado proceso Kroll-Betterton (KB), en el que se emplean calcio y/o magnesio para remover el bismuto de un baño de plomo al cual se le han retirado previamente otras impurezas. A lo largo de los años, la optimización de este proceso se ha efectuado por prueba y error ya que se carece de información termodinámica de los compuestos que se producen por las reacciones entre calcio, magnesio y bismuto.

El objetivo de este trabajo es ensayar diferentes métodos experimentales con el fin de sintetizar los diferentes compuestos intermetálicos del sistema Ca-Mg-Bi y realizar su caracterización mediante las técnicas de análisis químico, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y calorimetría.

Las etapas seguidas en el desarrollo de este trabajo son:

1. Recopilación de información termodinámica y de los diagramas de equilibrio del sistema Ca-Mg-Bi.
2. Síntesis de los compuestos Ca_3Bi_2 , Mg_3Bi_2 y Mg_2CaBi_2 empleando la técnica de molienda mecánica, fusión y encapsulado al vacío en atmósfera inerte.
3. Caracterización de los compuestos formados mediante Difracción de Rayos X, análisis químico y Microscopía Electrónica de Barrido.
4. Uso de la técnica de calorimetría para determinar las propiedades termodinámicas de los compuestos.

2. ANTECEDENTES

El plomo se produce normalmente por procesos de fusión a una temperatura aproximada de 1150 °C, a esta temperatura el plomo líquido es un buen solvente, por lo que éste es capaz de retener numerosas impurezas derivadas de la mena original o concentrado del que se inicia su procesamiento, de los fundentes empleados o bien del refractario; estas impurezas son comúnmente: Cu, Fe, Ni, Co, Zn, As, Sb, Ag, Au, Bi, Se y Te.

2.1 Proceso de producción y refinación de plomo

El método más común para la producción de plomo consiste en el uso del horno de sople, como el que se ilustra en la **Figura 2**. La carga del horno consiste en mineral sinterizado de plomo, fundentes y coque. Por la parte inferior del horno se inyecta aire o aire enriquecido con oxígeno. Esta figura muestra que el horno puede dividirse en cuatro zonas; en la zona granular existe un precalentamiento entre el sinter y el coque, enseguida se hace una reducción de concentrado de plomo por la reacción con monóxido de carbono; en la zona de fusión se lleva a cabo una reducción y formación de escoria.

El plomo que sale del horno de sople contiene una gran cantidad de impurezas las cuales deben ser eliminadas en varias etapas, como se ilustra en la **Figura 3**. El plomo obtenido del horno de sople se funde en una paila para iniciar el proceso de suavizado el cual consiste en la inyección de oxígeno para eliminar elementos como arsénico y antimonio. Enseguida el metal líquido se pasa a otra paila para eliminar plata adicionando zinc metálico; el zinc se elimina mediante vacío o por la adición de NaOH. El bismuto se separa del baño líquido de plomo mediante la adición de una aleación Ca-Mg. Posteriormente el plomo sigue un tratamiento con NaOH (sosa) para reducir aún más la cantidad de bismuto presente.

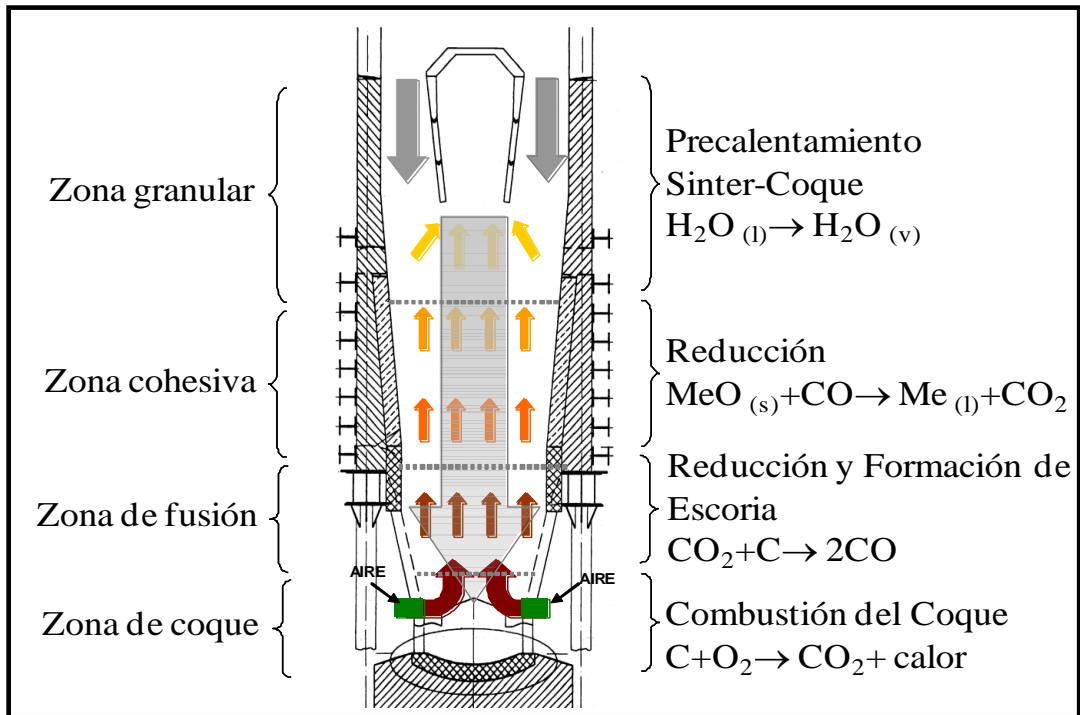


Figura 2. Esquema del horno de sople para la fusión de plomo

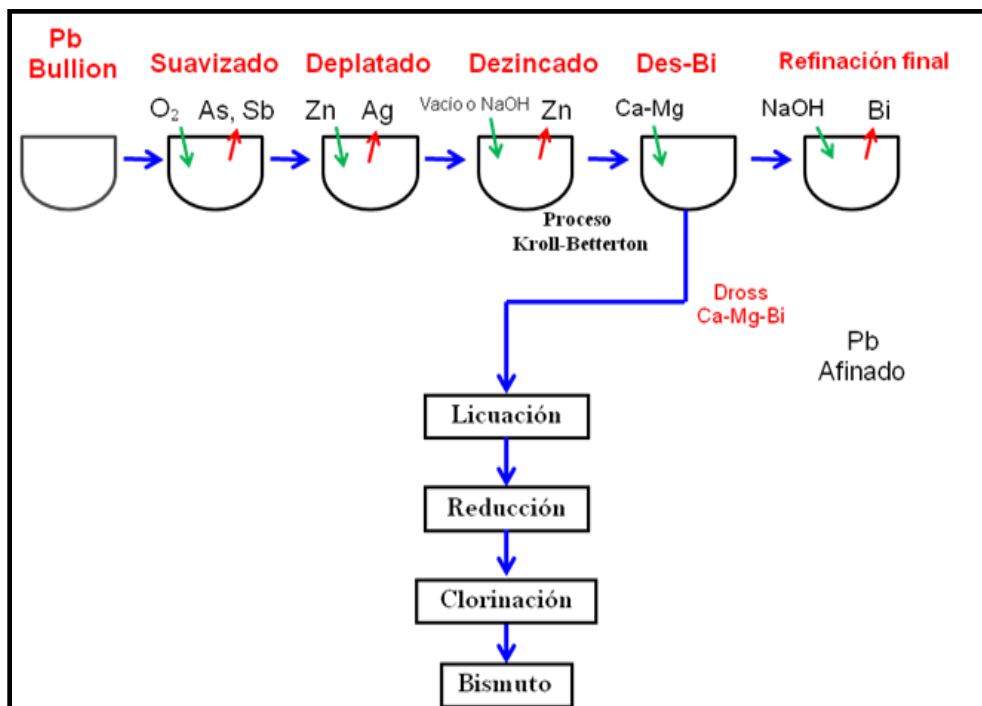


Figura 3. Etapas del proceso de refinación de Pb a nivel industrial

2.2 Proceso KROLL-BETTERTON

El bismuto se obtiene mediante el proceso Kroll-Betterton el cual consiste en la adición de una aleación calcio-magnesio con el fin de formar compuestos intermetálicos Ca-Mg-Bi de alto punto de fusión y de menor densidad que el plomo. Las especificaciones estándar de muchos países estipulan un contenido máximo de bismuto de 0.005% para plomo químicamente puro [2]. El proceso Kroll-Betterton[3] es el proceso más utilizado actualmente para separar el bismuto del plomo.

Debido a la gran afinidad del Ca y Mg por el oxígeno se debe tener gran cuidado en este proceso para evitar un consumo excesivo de la liga Ca-Mg. La **figura 4** presenta la gráfica de Energía Libre de Gibbs en función de la temperatura de las reacciones entre Bi, Ca, Mg y O. Se observa que el Ca reacciona fácilmente con oxígeno ya que tiene una energía libre más negativa, mientras que el bismuto presenta menor reactividad con el oxígeno.

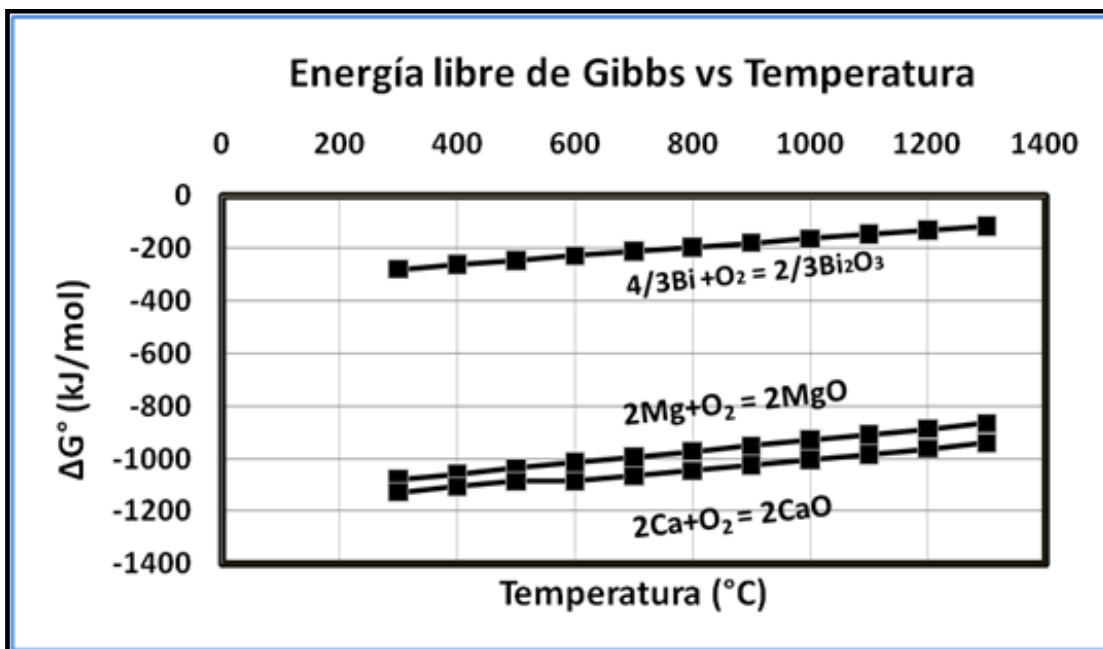


Figura 4. Energía Libre de Gibbs vs Temperatura de las reacciones de oxidación de Bi, Mg y Ca.

La **figura 5** muestra el diagrama Ca-Bi ^[4] donde se observa la presencia del compuesto Ca_3Bi_2 a una composición de 60 % atómico Ca y 40% Bi. La **figura 6** presenta otra versión del diagrama Ca-Bi^[5] donde se reporta la formación del compuesto $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ con una composición de 82.5% Ca y 17.5% Bi. La **figura 6** presenta el diagrama Mg-Bi^[6] en el cual se forma el compuesto Mg_3Bi_2 con 60% Mg y 40% Bi, este compuesto presenta la fase β (arriba de 700 °C); la **figura 7** muestra el diagrama Ca-Mg-Bi ^[7], el compuesto ternario CaMg_2Bi_2 se forma a una composición de 20% Ca, 40% Bi y 40% Mg.

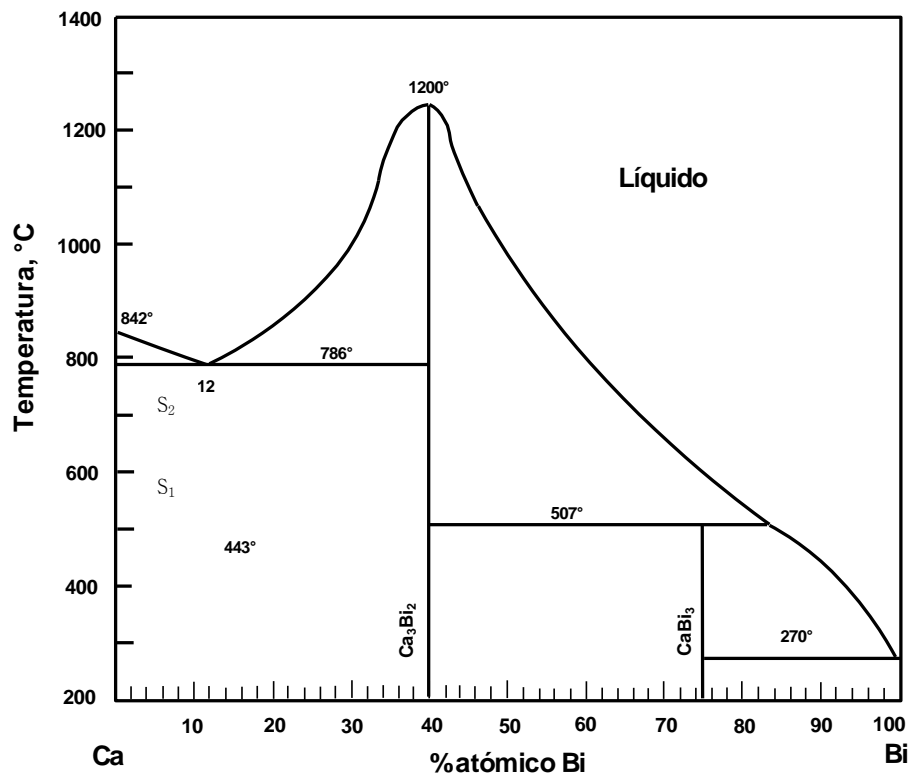


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Ca-Bi ^[4]

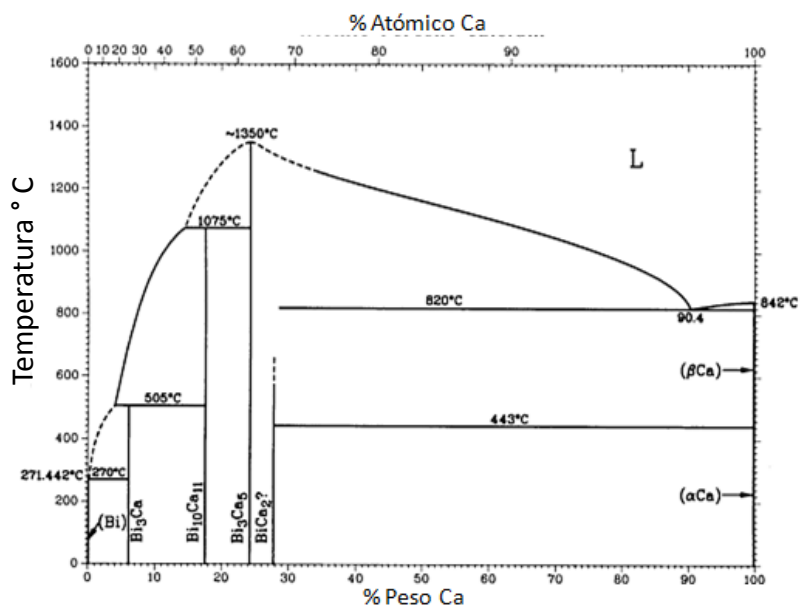


Figura 6. Diagrama de fases del sistema Ca-Bi [5]

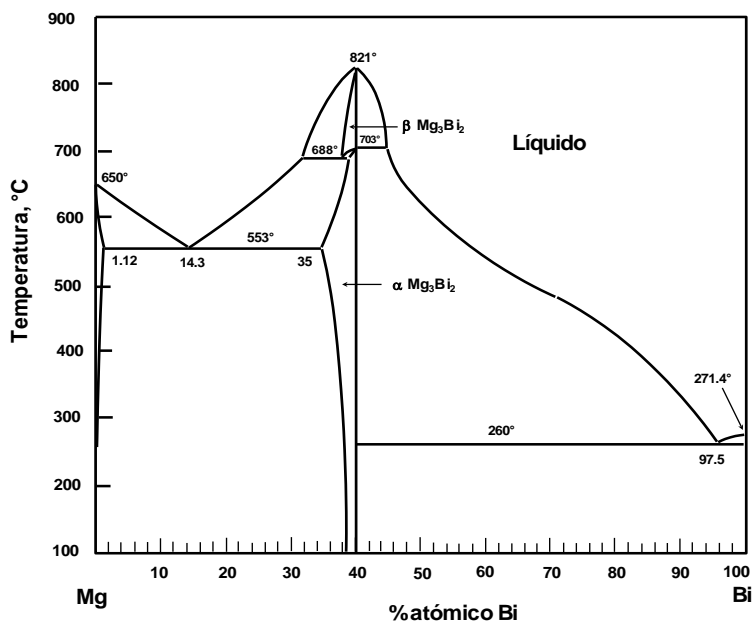


Figura 7. Diagrama de fases del sistema Mg-Bi [6]

Reacciones Invariantes

- 1000°C e₁: Líq = Ca₃Bi₂ + CaMg₂Bi₂
- 712°C e₂: Líq = Ca₃Bi₂ + CaMg₂
- 640°C e₃: Líq = Ca₃Bi₂ + (Mg)
- 640°C e₄: Líq = CaMg₂Bi₂ + (Mg)
- 270°C e₅: Líq = CaMg₂Bi₂ + (Bi)
- 850°C p: Líq + CaMg₂Bi₂ = Mg₃Bi₂
- 630°C E₁: Líq = CaMg₂Bi₂ + Ca₃Bi₂ + (Mg)
- 551°C E₂: Líq = CaMg₂Bi₂ + Mg₃Bi₂ + (Mg)
- 516°C E₃: Líq = Ca₃Bi₂ + CaMg₂ + (Mg)
- 445°C E₄: Líq = Ca₃Bi₂ + Ca(HT) + CaMg₂
- 265°C E₅: Líq = (Bi) + CaBi₃ + CaMg₂Bi₂
- 258°C E₆: Líq = (Bi) + Mg₃Bi₂ + CaMg₂Bi₂
- 490°C U: Líq + Ca₃Bi₂ = CaBi₃ + CaMg₂Bi₂

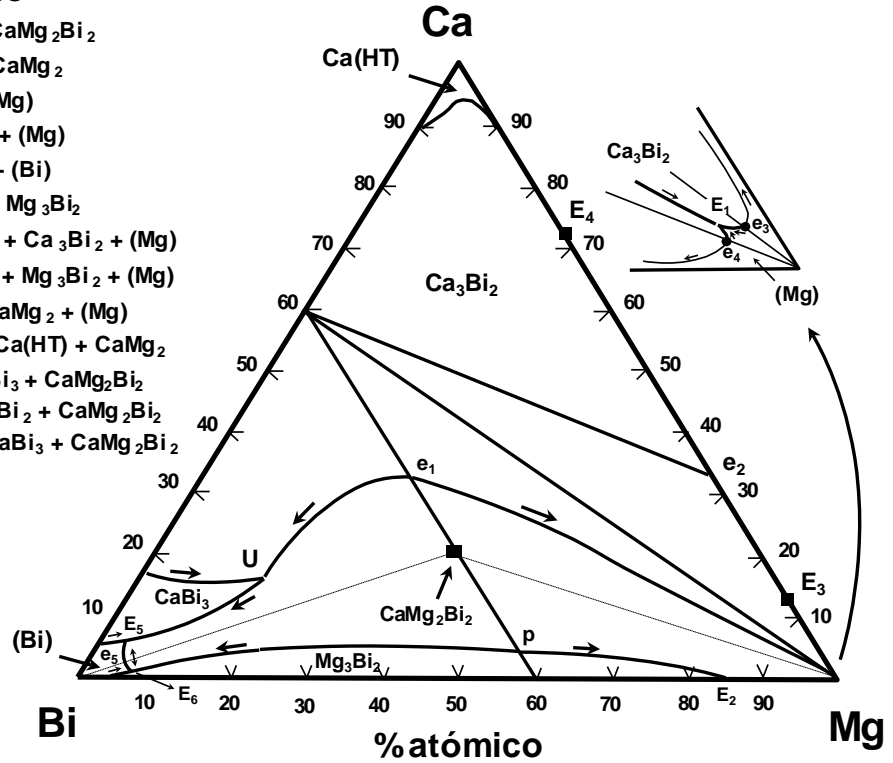


Figura 8. Diagrama de fases del sistema Ca-Mg-Bi ^[7]

La historia del proceso Kroll Betterton se remonta a 1833 cuando Pattinson ^[8] descubrió que el plomo bullion puede ser purificado al eliminar el bismuto por cristalización, los cristales de plomo formados por enfriamiento parcial son más puros que el plomo líquido, conteniendo menos de 0.02% de bismuto. Las concentraciones más bajas de bismuto fueron de 0.03% en plomo saturado con calcio cerca de su temperatura de solidificación.

En 1934, Betterton y Lebedeff ^[9] encontraron que adicionando calcio y magnesio a plomo líquido se obtiene una reducción de bismuto de 0.02%, por otro lado, si se usa antimonio como agente reductor se obtiene un contenido de bismuto de 0.005%. Los metales alcalinos en forma de hidróxido y adiciones de Ca, Zn y Sb fueron también utilizados. ^[9,10]

2.3 Etapa de separación de bismuto

Existen dos maneras en las cuales el plomo y el bismuto pueden separarse. Haciendo reaccionar la aleación Pb-Bi con no metales, por ejemplo, O, S, F y Cl de esta manera existe la formación de una escoria a altas temperaturas con bismuto. A bajas temperaturas se produce un dross sólido. La separación de ambos metales se produce por un proceso multifase, en donde ambos elementos son reciclados. Este método presenta el problema de la oxidación atmosférica a altas temperaturas.

Hace más de medio siglo se observó que se formaban compuestos de bismuto dobles cuando un reactivo (alcalino o alcalino térreo) estaba simultáneamente en solución con el plomo y el bismuto. Los sistemas cuaternarios Pb-Bi-Ca-Mg son la base del proceso Kroll-Betterton^[9]. Las concentraciones del reactivo metálico y del bismuto remanente en plomo pueden ser reducidos disminuyendo la actividad de bismuto precipitado, logrando concentraciones muy bajas de bismuto con el uso de un agente precipitador como NaOH en forma de hojuelas. Cuando se agrega un agente de precipitación como el magnesio al plomo que contiene un pequeño porcentaje de bismuto, la reacción que se produce es:



La constante de equilibrio para esta reacción está en función de las actividades de los componentes (a_i):

$$K = \frac{a_{\text{Mg}_3\text{Bi}_2}}{a_{\text{Mg}}^3 a_{\text{Bi}}^2} \quad (2)$$

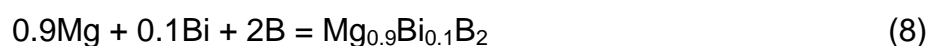
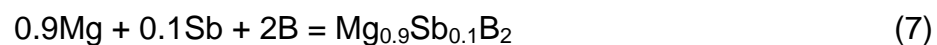
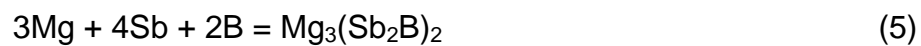
El primer problema del proceso de desbismutizado es la incorporación rápida de los reactivos dentro del plomo por lo que debe realizarse una agitación del baño metálico. La temperatura para el proceso Kroll-Betterton no debe exceder de 420 °C. Los reactivos Ca-Mg son adicionados al plomo fundido en forma de barras.

Cuando magnesio y potasio son utilizados como reactivos, los elementos deben ser agitados dentro del baño de plomo entre 370 °C y 380 °C.

El segundo problema es la separación de cristales de bismuto. Evers ^[11] mostró que es importante un enfriamiento entre 360 °C y 327 °C y que debe mantenerse a esta temperatura. Recalentamientos y enfriamientos son requeridos para obtener menos de un 0.02% Bi.

2.4 Estado del Arte

- ◆ Sevast'yanova y colaboradores ^[12] realizaron experimentos para determinar la composición, estructura y transformaciones de fase en los sistemas Mg-Sb, Mg-Bi, Mg-B-Sb, Mg-B-Bi, sinterizando polvos a presión atmosférica y temperaturas de 700 a 1000 °C en cápsulas de acero selladas, para prevenir la oxidación o hidrólisis de las mismas. El tiempo de síntesis fue de 5 a 8 h. La manipulación de los reactivos y materiales se llevó a cabo en un recipiente con atmósfera de Ar. Los compuestos intermetálicos se obtuvieron mediante las siguientes reacciones químicas



Los compuestos ternarios en los sistemas Mg-Sb-B y Mg-Bi-B fueron preparados mediante las reacciones (3-8) a una temperatura de 800 °C durante 8 h. El análisis de estos compuestos se realizó por Difracción de Rayos X, obteniendo materiales con estructura hexagonal, esto depende de la temperatura utilizada en la síntesis; a 950 °C obtuvieron un parámetro reticular de la especie β -Mg₃Bi₂ igual a 13.48 Å. En el estudio no se obtuvo una estructura cúbica (α) debido a que la transición de la fase es reversible, la fase β sólo existe a altas temperaturas y presiones.

- ◆ Hibbins y colaboradores ^[13] estudiaron el proceso de desbismutizado de plomo con la adición de calcio metálico al plomo fundido. En este trabajo se observó un aumento de temperatura, generando oxidación de calcio metálico. Para realizar esta operación y evitar la oxidación del mismo, el calcio debe ser empaquetado y guardado de una cierta manera para evitar contacto con aire y humedad. Estos autores desarrollaron una aleación calcio-magnesio para el proceso de desbismutizado.

- ◆ Davey^[14] estudió las relaciones termodinámicas de la extracción del bismuto de plomo por el proceso KB, esta extracción se lleva a cabo por la reacción:



Después de la disolución de magnesio y calcio en el plomo el sistema necesita enfriarse a casi 320 °C para promover la precipitación de bismuto.

A 320 °C el dross que contiene cristales de Mg₂CaBi₂ son extraídos y pueden ser procesados para recuperar bismuto. En este trabajo, se mostró que la disolución de magnesio metálico aumenta linealmente con el incremento de temperatura; la disolución de magnesio metálico no genera calor exotérmico en el intervalo de temperatura considerado.

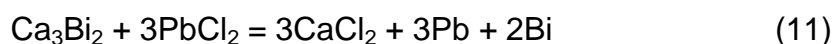
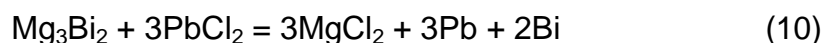
Se requieren altas cantidades de magnesio y calcio para lograr bajos contenidos de bismuto. A menos que la temperatura de plomo aumente, la disolución de magnesio y calcio llegará a ser extremadamente difícil y lenta debido a la formación de precipitados intermetálicos, antes de que los reactivos hayan sido disueltos.

- ◆ Zarubitskii ^[15] realizó experimentos para mejorar la refinación de plomo con alto contenido de bismuto. El proceso fue el siguiente:

Magnesio y calcio son introducidos al baño de plomo entre 375-400 °C, la temperatura del baño refinado se aumenta entre 475-490 °C y los drosses son retirados, después de 25-35 min se introduce aceite con agitación continua entre 400-470 °C. Después de la licuación, los drosses en polvo sólido son extraídos, enfriados a temperatura ambiente y tamizados con mallas de 0.1 - 0.5 mm.

Los drosses remanentes del tamiz son agregados al baño metálico para recirculación, mientras tanto los drosses cernidos son refundidos para obtener una aleación plomo-bismuto. Después de la extracción de los drosses secos la temperatura es disminuida a 330 °C.

Los drosses en polvo son purificados para extraer Ag, la cual disminuye los gastos de Zn metálico en casi 50% y la pérdida de Ag y Bi es aproximadamente 30%. Los drosses en polvo son refundidos empleando un electrolito que contiene PbCl₂-ZnCl₂-KCl-NaCl para separar las aleaciones de plomo-bismuto en fundidos iónicos, en la cual las siguientes reacciones se llevan a cabo:



- ◆ Los únicos datos para el sistema multicomponente Pb-Bi-Sb-Mg son los resultados de investigaciones calorimétricas reportados en el trabajo de Zivkovic ^[16] en la sección $Pb-Bi_xMg_ySb_z$ (donde $x:y:z = 8:1:1$, en proporción molar).

Este estudio incluye las entalpías integrales de mezclado en el intervalo de temperatura de 450-1100 K. En este trabajo se utilizó el método de calorimetría para realizar la mediciones de los datos termodinámicos del sistema $Pb-Bi_xMg_ySb_z$, considerando once muestras con una fracción mol constante de $X_{Pb} = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1, y volumen constante de 1 cm^3 .

Dentro de los resultados obtenidos se muestran valores negativos de la ley de Raoult para actividades de Pb mayores a 0.8. Para concentraciones altas de Pb se observa una pendiente positiva. Esto indica la existencia de inmiscibilidad en la mayoría del sistema siendo una característica del comportamiento de Pb con las interacciones de los tres elementos (Mg, Bi y Sb).

- ◆ Min y Sano ^[17] determinaron la energía libre de Gibbs del compuesto Ca_3Bi_2 por medio de la fusión de calcio (99.9%) y bismuto (99.8%) en un crisol de acero a 1273K y una atmósfera de vacío (0.1 Pa), los resultados fueron expresados en fracción mol $X_{Ca}/X_{Bi} = 1.49$.

Una porción (2.5 g) de la aleación Ca_3Bi_2 fue sellada al vacío en una capsula de sílice y colocada en un crisol de grafito para prevenir la oxidación, el tiempo para que se estabilizara el sistema fue de 24 h. El contenido de calcio y bismuto se determinó por absorción atómica.

La energía de formación de Gibbs del compuesto Ca_3Bi_2 obtenida fue la siguiente:

$$\Delta G^\circ = -696,400 + 195.6T \left(\frac{J}{mol} \right) \quad (12)$$

- ◆ Grube ^[18] determinó la temperatura de liquidus del sistema Mg-Bi usando la técnica de análisis térmico y propuso la existencia de un compuesto no estequiométrico Mg₃Bi₂.
- ◆ Grube y colaboradores ^[19] determinaron la temperatura de transformación polimórfica del compuesto Mg₃Bi₂ cerca de 975 K.
- ◆ Wagman y colaboradores ^[20] determinaron el calor de formación igual a -154 kJ/mol de la fase β Mg₃Bi₂
- ◆ Seith y Kubaschewski ^[21] midieron el calor de formación del compuesto Mg₃Bi₂ a temperatura ambiente y 1133 K usando calorimetría de alta temperatura.
- ◆ Moser y Krohn ^[22] calcularon el calor de formación de Mg₃Bi₂ usando la energía parcial de Gibbs de Mg líquido determinado por fem obteniendo un valor de 185,836.2 J/mol.
- ◆ Kumar y colaboradores ^[23] estudiaron la desviación de una mezcla ideal y la asimetría dependiente de la concentración en las propiedades termodinámicas de aleaciones Mg-Bi.
- ◆ Kim y colaboradores ^[24] determinaron las propiedades termodinámicas de aleaciones Ca-Bi por medio de la fuerza electromotriz, así mismo, evaluaron los electrodos usados para almacenamiento de energía electroquímica. Midieron la energía molar parcial de Gibbs con la ecuación de Gibbs-Duhem y el cambio de la energía de Gibbs a 873 K, 973 K y 1073K.
- ◆ Poizeau y Sadoway ^[25] modelaron las propiedades termodinámicas de múltiples aleaciones de líquidos con una desviación negativa por medio del modelo de volumen de interacción molecular (MIVM). La energía libre

parcial de Gibbs de calcio en aleaciones Ca-Bi a 600° C fue de 1.6 kJ/mol por el MIVM a partir de datos experimentales a 800° C.

- ◆ Kim y colaboradores ^[26] investigaron la posibilidad de combinar un electrodo positivo de Ca-Bi líquido con un electrolito de sal fundida para su uso en baterías de 500 °C a 700 °C. Sin embargo, la formación del compuesto intermetálico Ca₁₁Bi₁₀ en la interfase electrodo-electrolito limita la velocidad de deposición de calcio en los electrodos.
- ◆ Prévey Paul ^[27] describió un método de análisis de fase cuantitativo de DRX usando el método RIR con un estándar externo. Este método se derivó de los principios físicos de DRX y permite la determinación del peso o fracciones en volumen de muchos materiales, incluyendo materiales microcristalinos.

La relación de intensidad de referencia (muestra) de una fase *i* se define como:

$$RIR_t = \frac{I_t}{I_s} \quad (13)$$

donde:

RIR_t = Relación de intensidad de referencia total

I_t = Intensidad total

I_s = Intensidad de la muestra

2.5 Principio del calorímetro ^[28]

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica usada para medir propiedades térmicas cuando una muestra y el material de referencia absorben o desprenden energía. Con esta técnica se determinan los cambios de energía involucrada en las transformaciones de fase de diferentes materiales como son: temperaturas de fusión, entalpías de fusión, temperaturas de cristalización, temperaturas de transición, etc. Un DSC mide la diferencia entre el

flujo de calor ($mW = mJ/sec$) entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo y la temperatura. En el calorímetro se pueden obtener dos tipos de flujos, endotérmico y exotérmico.

El flujo de calor endotérmico es el flujo de calor dentro de la muestra como resultado de un calentamiento o procesos endotérmicos (fusión, evaporación, etc.). El flujo de calor exotérmico es el flujo de calor que sale de la muestra como resultado de un enfriamiento o procesos exotérmicos (cristalización, oxidación, etc.).

La **Figura 9** muestra el esquema de un calorímetro básico constituido por un recipiente cerrado, aislado con agua, un agitador y un termómetro. El sistema permite la agitación para lograr el equilibrio y con el termómetro se registra el aumento de temperatura. Si se conoce la cantidad de energía agregada al sistema, la capacidad calorífica puede ser medida fácilmente. La calorimetría estudia la relación entre las propiedades y temperatura de la muestra y los datos son reportados en forma de una curva termo-analítica.

2.5.1 Metodología para la determinación de la C_p (ASTM E1269-05) ^[29]

El procedimiento propuesto por la norma ASTM para determinar la capacidad calorífica de una muestra es el siguiente:

1. Alimentar gas inerte durante todo el proceso (Ar) con un flujo entre 10 y 50 mL/min durante todo el experimento.
2. Pesar un porta muestras vacío con tapa y registrar el peso. Este porta-muestras se coloca del lado de referencia.
3. Colocar un porta-muestras del lado de la muestra y registrar el peso.

4. Calentar desde la temperatura inicial con una tasa de calentamiento de 10°/min.
5. Mantener una isoterma a la temperatura inicial durante 5 minutos para establecer el equilibrio.
6. Calentar la muestra con una tasa de calentamiento de 1°/min.
7. Mantener una isoterma a la temperatura final durante 5 minutos.
8. Una vez que se obtuvo la curva dejar enfriar a temperatura ambiente.

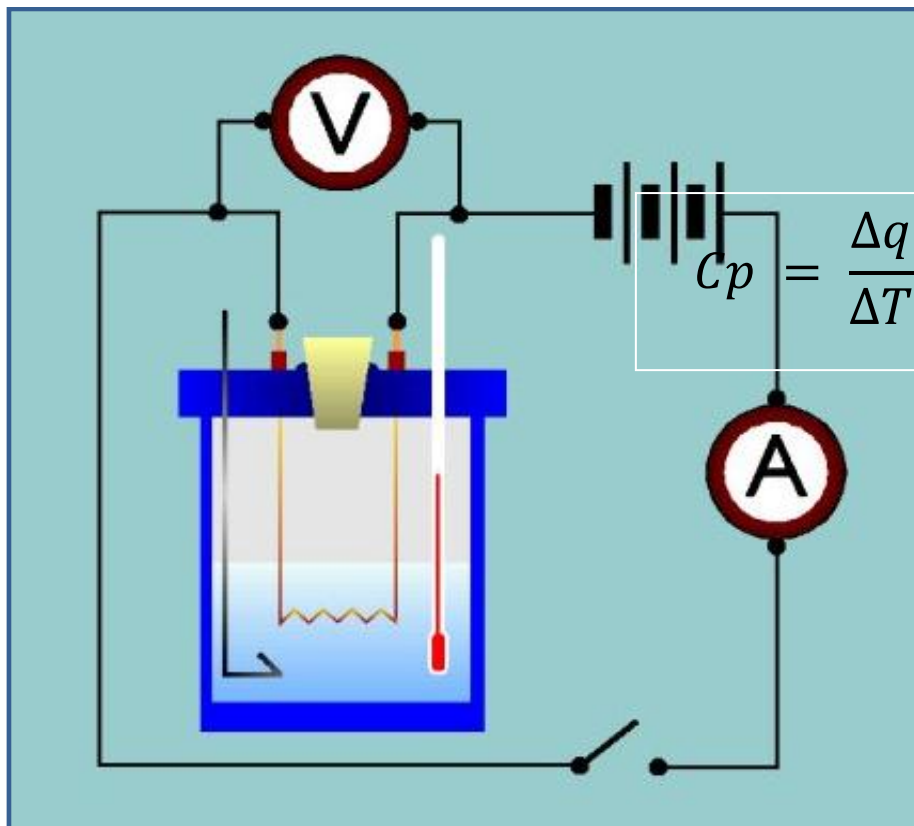


Figura 9. Representación esquemática del calorímetro

2.5.2 Cálculo de la capacidad calorífica a Presión Constante (Cp)

La determinación del método directo proviene de la ecuación (14) que define la capacidad calorífica.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \frac{1}{m} \rightarrow C_p = \frac{dH/dt}{dT/dt} \frac{1}{m} \rightarrow C_p = \frac{\Phi}{\beta_s} \frac{1}{m} \quad (14)$$

donde:

dH/dt = Flujo de calor Φ de la muestra.

dT/dt = Cambio de temperatura

β_s = Velocidad de calentamiento

m = Peso de la muestra

Para realizar el cálculo de la capacidad calorífica con respecto a la **norma ASTM E1269-05** es necesario correr un blanco (porta muestras vacío), con zafiro (estándar) y con la muestra, a las mismas condiciones para que se pueda emplear la **ecuación 15**; la masa de la muestra debe estar entre 20 y 50 mg, es necesario calcular primero la sensibilidad del equipo para obtener resultados confiables y posteriormente calcular la capacidad calorífica mediante la **ecuación 16**. Con la **ecuación 17** se calcula la capacidad calorífica sin el uso de la sensibilidad.

$$E = \left[\frac{b}{60 D_{st}} \right] [W_{st} C_{p_{st}} + \Delta W C_{p_c}] \quad (15)$$

donde:

b = Velocidad de calentamiento (°C/min).

C_{p_{st}} = Capacidad calorífica del estándar de zafiro (J/g*K).

C_{p_c} = Capacidad calorífica del crisol (J/g*K).

D_{st} = Desplazamiento vertical entre las curvas térmicas del blanco y el estándar (mW).

W_{st} = Masa del zafiro (mg).

ΔW = Diferencia del crisol vacío y crisol de zafiro.

$$Cp_s = \frac{60 E D_s}{W_s b} - \frac{\Delta W Cp_c}{W_s} \quad (16)$$

donde:

E = Sensibilidad del equipo.

D_s = Desplazamiento vertical entre las curvas térmicas del blanco y la muestra (mW).

W_s = Masa de la muestra (mg).

$$Cp_s = Cp_{st} \frac{D_s W_{st}}{D_{st} W_s} \quad (17)$$

donde:

Cp_s = Capacidad calorífica de la muestra (J/g*K).

D_{st} = Desplazamiento vertical entre las curvas térmicas del blanco y el estándar.

2.6 Información Termodinámica disponible de los compuestos Ca-Bi, Mg-Bi y Ca-Mg-Bi

La **tabla 2** muestra el tipo de propiedades de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi que se han estudiado. En la literatura sólo se encuentran datos termodinámicos del sistema Ca-Bi pero no se encuentran datos cristalográficos de éste; para los sistemas Mg-Bi y Ca-Mg-Bi sólo se encuentran datos cristalográficos sin encontrarse en la literatura datos termodinámicos.

En la literatura se encontraron algunos datos termodinámicos de los compuestos Ca_3Bi_2 y Mg_3Bi_2 . En la **tabla 3** se observan los valores de ΔH del compuesto Mg_3Bi_2 , obtenidos por Kubaschewski ^[30].

Tabla 2. Información disponible de los compuestos Ca-Bi, Mg-Bi y Ca-Mg-Bi

Ca-Bi		
Especie	Información Cristalográfica	Información Termodinámica
Ca_3Bi_2	NO	SI
Ca_5Bi_3	SI	NO
$\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$	SI	NO
CaBi_2	SI	NO
Mg-Bi		
Mg_3Bi_2	SI	NO
Ca-Mg-Bi		
CaMg_2Bi_2	SI	NO

Tabla 3. Valores termodinámicos del compuesto Mg_3Bi_2 [30]

Sistema	Temperatura de reacción (°C)	ΔH medido J/g átomo
Mg_3Bi_2	480	-34100

La **tabla 4** muestra la entalpía de formación de los compuestos Ca_3Bi_2 y Mg_3Bi_2 a 25 °C y 0.1 MPa reportados por Wagman y colaboradores^[31].

Tabla 4. Entalpía de formación de los compuestos Ca_3Bi_2 y Mg_3Bi_2 [31]

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	ΔH_f J/mol
Ca_3Bi_2	538.2000	-448000
$Mg_3Bi_2 \beta$	490.8960	-154000

En la **tabla 5** se presentan los datos termodinámicos del compuesto Ca_3Bi_2 reportados por Barin y colaboradores^[32].

Tabla 5. Datos termodinámicos del compuesto Ca_3Bi_2 [32]

Compuesto	H_{298} (J/mol)	S_{298} (J/mol K)	C_p (J/mol K)
Ca_3Bi_2	-527184	177.82	$124.2648 + 0.025104T$

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental consistió en ensayar diferentes técnicas con el fin de sintetizar los compuestos $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, Ca_3Bi_2 , Mg_3Bi_2 y Mg_2CaBi_2 empleando polvos de los elementos puros (Ca, Mg y Bi) en las proporciones requeridas. La preparación comienza con una molienda mecánica de los polvos con el fin de homogeneizar su tamaño y mezclarlos adecuadamente, seguido de la etapa de fusión bajo una atmósfera inerte. Después de la síntesis, las muestras se muelen con el fin de prepararlas para su caracterización mediante análisis químico, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Posteriormente se procede a emplear la técnica de calorimetría para determinar las propiedades termodinámicas de los compuestos. La **Figura 10** muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental.

3.1. Materiales

Los materiales que se utilizan en la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi se muestran en la **tabla 5**. Las **figuras 11, 12 y 13** muestran la apariencia de los reactivos Bi, Mg y Ca, respectivamente. Se puede observar que existe una gran diferencia en el tamaño de las partículas de estos reactivos, de ahí surgió la necesidad de la molienda mecánica para la homogeneización de tamaños, antes de la etapa de fusión.

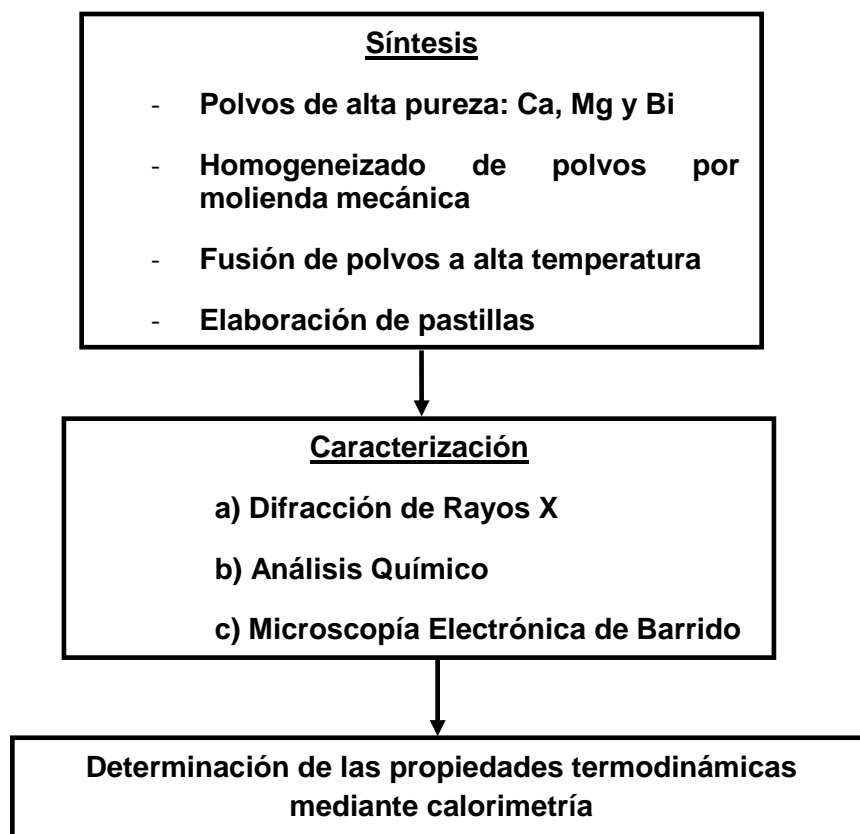


Figura 10. Diagrama de flujo del desarrollo experimental

Tabla 5. Características de los reactivos para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi

REACTIVO	PUREZA	MARCA	TAMAÑO	TAMAÑO r (mm)
Bismuto en polvo	99.5%	Alfa Aesar	Malla -325	< 0.044
Magnesio en polvo	99.8%	Alfa Aesar	Malla -20 +100	0.149 < 0.841
Gránulos de Calcio	99.5%	Alfa Aesar	Malla -6	< 3.36



Figura 11. Bismuto en polvo



Figura 12. Magnesio en polvo



Figura 13. Gránulos de Calcio

3.2. Equipo Experimental

Los equipos que se utilizan para realizar la síntesis y caracterización de las propiedades de las muestras obtenidas del Ca, Mg y Bi son los siguientes:

a) Difractómetro de Rayos X marca Bruker Advanced D8

El difractómetro Bruker D-8 tiene una configuración θ - 2θ y un monocromador de haz secundario de grafito.

b) Equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer Analyst 200

Este equipo cuenta con un cátodo hueco, 4 lámparas con fuentes de alimentación, doble haz y un detector de estado sólido.

c) Calorímetro TGA/DSC 1 marca Mettler-Toledo

Este equipo posee un horno horizontal que evita turbulencia por la purga de gas. La temperatura de trabajo en el equipo puede variar de 25° hasta 1600° C, tiene una micro-balanza que permite una mayor exactitud en el equipo; tiene una precisión de 0.1 µg.

d) Cámara de atmósfera controlada

En esta cámara se alimenta un gas inerte para evitar contaminación proveniente del medio ambiente con lo que se puede preparar la mezcla de polvos sin que se oxiden por el oxígeno del aire.

e) Horno de tubo marca Lindberg-Blue M

Este horno posee un intervalo de temperatura de 25°C a 1600° C. El horno tiene un tubo de material cerámico para colocar las muestras, puede trabajar con y sin atmósfera inerte y con rampas de calentamiento preestablecidas.

f) Molino de bolas SPEX de alta energía modelo 8000D

El molino SPEX trabaja con muestras desde 0.2 g hasta 10 g, tiene un voltaje de 115 V y tiene 1060 ciclos por minuto

g) Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución JEOL 6701F

El intervalo de magnificación del microscopio es de 25X a 65,000X, tiene un voltaje entre 0.5 y 2.9 kV, cuenta con modos de imagen de electrones secundarios.

Las figuras 14 a 17 muestran las fotografías de los equipos empleados en la etapa experimental.



Figura 14. Cámara de atmósfera controlada



Figura 15. Molino de bolas de alta energía



Figura 16. Horno de tubo



Figura 17. Calorímetro TGA/DSC 1

3.3. Preparación de muestras para caracterización

Una vez que las muestras se fundieron se retiraron del contenedor de acero inoxidable para posteriormente molerlas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula menor de $147 \mu\text{m}$ para su caracterización en DRX.

De cada muestra se tomó 1 mg para su análisis en microscopía electrónica de barrido, las muestras fueron evaporadas con grafito para evitar que el recubrimiento de Au-Pd pudiera ocultar un pico representativo de la muestra a analizar. Para el análisis químico y determinación de bismuto, se usó la técnica de

espectrometría de absorción atómica con 3g de muestra y para determinar el magnesio y calcio se usó la técnica de vía húmeda.

Finalmente, para la técnica de calorimetría se pesaron entre 28.5-29.5 mg de muestra y se realizó el procedimiento para determinar la capacidad calorífica por medio del procedimiento descrito en la norma **ASTM E-1269-05**^[29].

3.4. Condiciones de trabajo en molienda mecánica

Las condiciones empleadas en la homogeneización de los polvos mediante molienda mecánica son:

- a) Tiempo de molienda: 3 h
- b) Bola de acero inoxidable de ¼"
- c) Capacidad de molino: máx. 10 g
- d) Relación en peso de polvo/balines: 1/5

3.5. Secuencia Experimental

3.5.1. Procedimientos ensayados para la síntesis

Se llevaron a cabo cuatro métodos de síntesis para preparar los compuestos intermetálicos Ca_3Bi_2 , Mg_3Bi_2 y Ca_2MgBi_2 , los cuales se explican a continuación:

3.5.1.1. Método A

En el **método A** se usaron los polvos de los elementos puros (Ca, Mg y Bi) y se pesaron 5 g de muestra en una cámara de guantes bajo atmósfera inerte (Ar). Las concentraciones molares fueron:

- i. 40% Bi y 60% Ca,
- ii. 40% Bi y 60% Mg
- iii. 20% Ca, 40% Bi, 40% Ca

Una vez pesados, se llevó a cabo una molienda en un molino SPEX durante 3 horas para homogeneizar los polvos. Los polvos molidos se prepararon y caracterizaron para observar las especies formadas.

3.5.1.2. Método B

Este método consistió en moler los polvos en el molino SPEX y enseguida colocar los polvos en cilindros de acero para posteriormente calentarlos en un horno de tubo de acuerdo a las condiciones de trabajo de cada sistema (temperaturas y formación de las especies). Una vez enfriados estos polvos, fueron preparados y caracterizados para observar las especies formadas. Durante todo el proceso se utilizó Ar para mantener una atmósfera inerte. La temperatura fue medida con un termopar tipo-R (Pt-Pt-13%Rh).

3.5.1.3. Método C

En el **método C** los polvos se procesaron de acuerdo al método B y posteriormente se sinterizaron los polvos a una temperatura de 400 °C durante 50 minutos y presión de 43,512 lb/plg² finalmente fueron preparados y caracterizados para observar las especies formadas.

3.5.1.4. Método D

En este método, los polvos de los elementos puros se llevaron a una fusión con diferentes condiciones y temperaturas de trabajo, esto depende del sistema a

trabajar (Ca-Bi), (Mg-Bi) ó (Ca-Mg-Bi), una vez fundidos estos polvos, fueron preparados y caracterizados para observar las especies formadas. Las **tablas 6 a 9** muestran un resumen de las condiciones empleadas en la síntesis para cada sistema.

Tabla 6. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Bi.

Método	Molienda (3 h)	FUSIÓN					SINTERIZADO		
		Temp. inicial (°C)	Permanencia (min)	Temp de proceso (°C)	Permanencia (min)	Incrementos (°C)	Temp. (°C)	Permanencia (min)	Presión (MPa)
A	X								
B	X	25-200	30	200-1084	60	200			
C	X	25-200	30	200-1084	60	200	400	50	300
D			30	200-1084	60	200			

Tabla 7. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Mg-Bi.

Método	Molienda (3 horas)	FUSIÓN					SINTERIZADO		
		Temperatura inicial (°C)	Permanencia (minutos)	Temperatura de proceso (°C)	Permanencia (minutos)	Incrementos Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Permanencia (minutos)	Presión (MPa)
A	X								
B	X	25-300	60	300-600	60	100			
C	X	25-300	60	300-600	60	100	400	50	300
D			60	300-600	60	100			

Tabla 8. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi (800° C).

Método	Molienda (3 horas)	FUSIÓN					SINTERIZADO		
		Temperatura inicial (°C)	Permanencia (minutos)	Temperatura de proceso (°C)	Permanencia (minutos)	Incrementos de Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Permanencia (minutos)	Presión (MPa)
A	X								
B	X	25-200	45	200-800	45	100			
C	X	25-200	45	200-800	45	100	400	50	300
D			45	200-800	45	100			

Tabla 9. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos del sistema Ca-Mg-Bi (900° C).

Método	Molienda (3 horas)	FUSIÓN					SINTERIZADO		
		Temperatura inicial (°C)	Permanencia (minutos)	Temperatura de proceso (°C)	Permanencia (minutos)	Incrementos de Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Permanencia (minutos)	Presión (MPa)
A	X								
B	X	25-200	45	200-900	45	100			
C	X	25-200	45	200-900	45	100	400	50	300
D			45	200-900	45	100			

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 SISTEMA Ca-Bi

4.1.1 Difracción de Rayos X

La **figura 18** muestra los resultados obtenidos por Difracción de R-X de los compuestos intermetálicos del sistema Ca-Bi con los procedimientos ensayados para la síntesis.

En el proceso de molienda (**método A**) la fase principal es el óxido de bismuto, como se observa por el pico de alta intensidad en el ángulo 27° , esta fase corresponde a la reportada en la base de datos de cristalografía PCPDFWIN 2003 α Bi_2O_3 (JCPD 27-0053) con una estructura primitiva monoclinica y parámetros de red de $a= 5.848 \text{ \AA}$, $b= 8.166 \text{ \AA}$ y $c= 7.510 \text{ \AA}$, en el mismo patrón otras especies están presentes como $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ (JCPD file 30-0178) con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo y parámetros de red de $a = 12.22 \text{ \AA}$ y $c= 17.79 \text{ \AA}$. También se observa la presencia de Ca_5Bi_3 (JCPD file 29-0229) con estructura ortorrómbica primitiva y parámetros de red $a= 12.72 \text{ \AA}$, $b= 9.66 \text{ \AA}$ y $c= 8.432 \text{ \AA}$. Finalmente se observa el bismuto (JCPD file 44-1246) con una estructura romboédrica centrada y parámetros de red de $a= 4.547 \text{ \AA}$ y $c= 11.861 \text{ \AA}$.

En el proceso de molienda y fusión (**método B**) se observa la formación de las mismas especies que en el patrón anterior. Además se observa la presencia de CaO (JCPD file 43-1001) con una estructura cúbica centrada en las caras y parámetros de red de $a = 4.81 \text{ \AA}$.

En la síntesis con molienda, fusión y sinterizado (**método C**) se observan picos con alta intensidad de Bi_2O_3 ; sin embargo, estos picos son más anchos que los obtenidos por molienda y fusión debido a que el tamaño de grano es más pequeño ocasionado por el proceso de sinterizado. Asimismo se observa la formación de los compuestos Ca_5Bi_3 y $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, bismuto metálico y óxido de calcio.

En la síntesis por fusión (**método D**), sin una molienda mecánica previa, se observa un pico correspondiente a óxido de bismuto el cual nuevamente se vuelve a ensanchar debido a que el tamaño de partícula es pequeño. También se observan los picos de los compuestos $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ y Ca_5Bi_3 , de Bi y CaO. Se ha concluido que por estas técnicas es difícil obtener compuestos intermetálicos del sistema Ca-Bi libre de óxidos. Además, debido a la falta de información cristalográfica del compuesto intermetálico Ca_3Bi_2 no se pudo identificar en ninguna de las síntesis antes mencionadas.

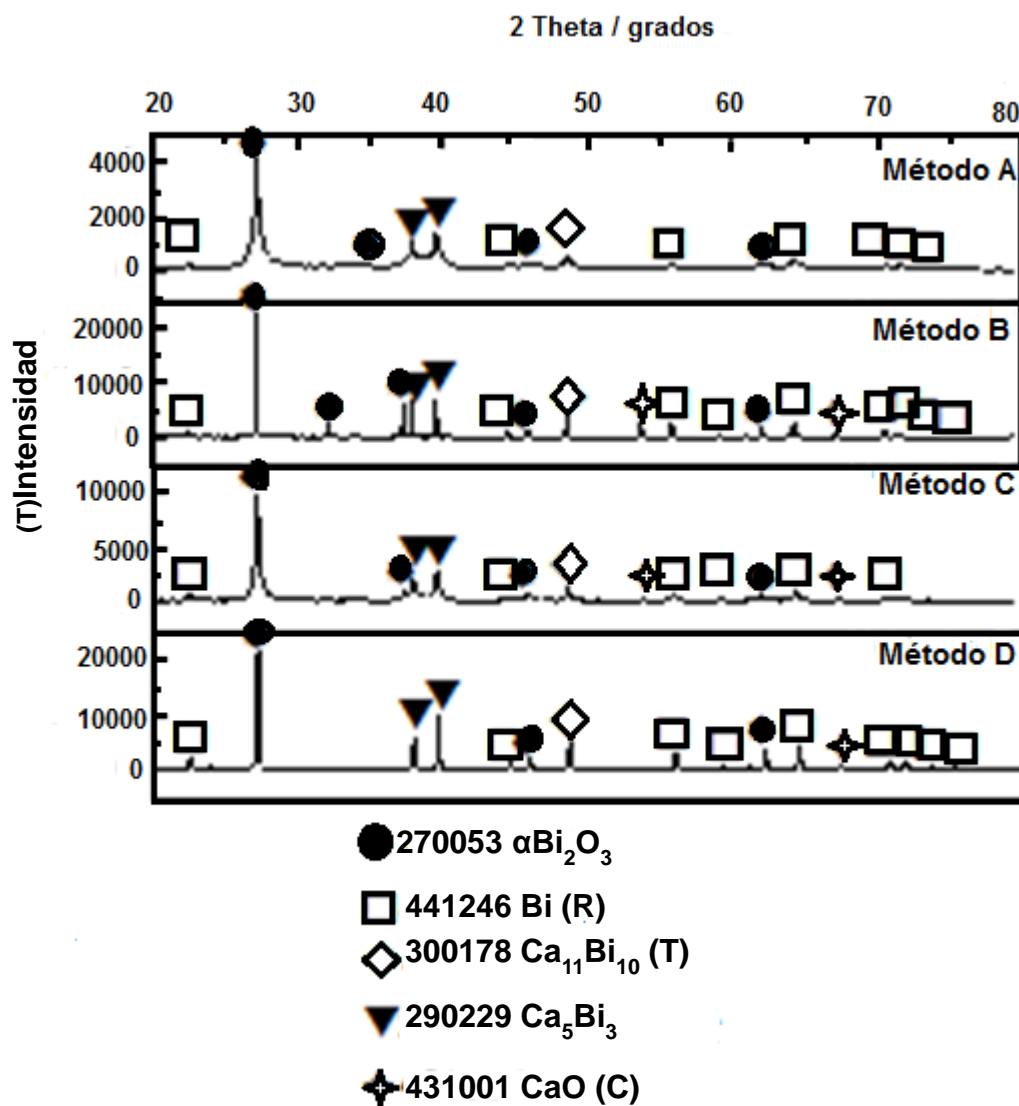


Figura 18. Resultados obtenidos por Difracción de R-X del sistema Ca-Bi

4.1.2. Determinación del porcentaje de fases por el método RIR (Reference Intensity Ratio)

Para comprobar y cuantificar la formación de cada una de las especies obtenidas mediante difracción de Rayos X se llevó a cabo el método RIR, el cual consiste en contabilizar la intensidad de cada uno de los picos de las especies identificadas, se dividen entre el total y se multiplican por 100 para obtener el porcentaje de la especie formada. La **tabla 11** muestra los porcentajes en masa de las fases obtenidas en cada uno de los métodos de síntesis.

Tabla 11. Porcentaje de fases determinados por el método RIR de los cuatro sistemas de síntesis

Compuesto formado	Método A Molienda mecánica	Método B Molienda mecánica y fusión	Método C Molienda mecánica, fusión y sinterizado	Método D Fusión
Bi	21.21%	19.14%	17.11%	26.18%
$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$	50.55%	51.64%	51.32%	41.51%
Ca_5Bi_3	22.43%	19.86%	21.95%	23.95%
$\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$	5.81%	4.36%	5.68%	6.52%
CaO	0	5%	3.94%	1.84%

De acuerdo a los porcentajes de fases obtenidos en cada una de las síntesis preparadas se puede observar que la especie predominante es el $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$, seguido del compuesto Ca_5Bi_3 , Bi y $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$. Estos resultados muestran que el Bi es un elemento que reacciona fácilmente con el oxígeno a temperaturas superiores a su punto de fusión para formar Bi_2O_3 y si no se limita la presencia de oxígeno en el sistema entonces será inevitable tener una mezcla de Bi metálico y Bi_2O_3 .

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución

Como el sistema Ca-Bi es complejo analizarlo por la técnica de DRX, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido y microanálisis. En la síntesis con molienda, fusión y sinterizado se analizó la composición por EDS y mapeo en un microscopio JEOL-6701F, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer), con un voltaje de aceleración de 15 kV y magnificación de 3000 X.

La **Tabla 12** presenta los resultados semi-cuantitativos del sistema Ca-Bi del **método C**, en % masa y % atómico de las partículas mostradas en la Figura 19. La **figura 19.a** muestra hojuelas formadas por 21.53% O, 23,83% Ca y 54.64% Bi en masa con tamaños de partícula de 4 μm de diámetro. Las **figuras 19.b, 19.c y 19.d** muestran los mapeos de los elementos oxígeno, calcio y bismuto presentes en las partículas de la **figura 19.a**.

Tabla 12. Resultados cuantitativos del sistema Ca-Bi con molienda, fusión y sinterizado

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno (O)	21.53	61.08
Calcio (Ca)	23.83	26.98
Bismuto (Bi)	54.64	11.94
TOTAL	100	100

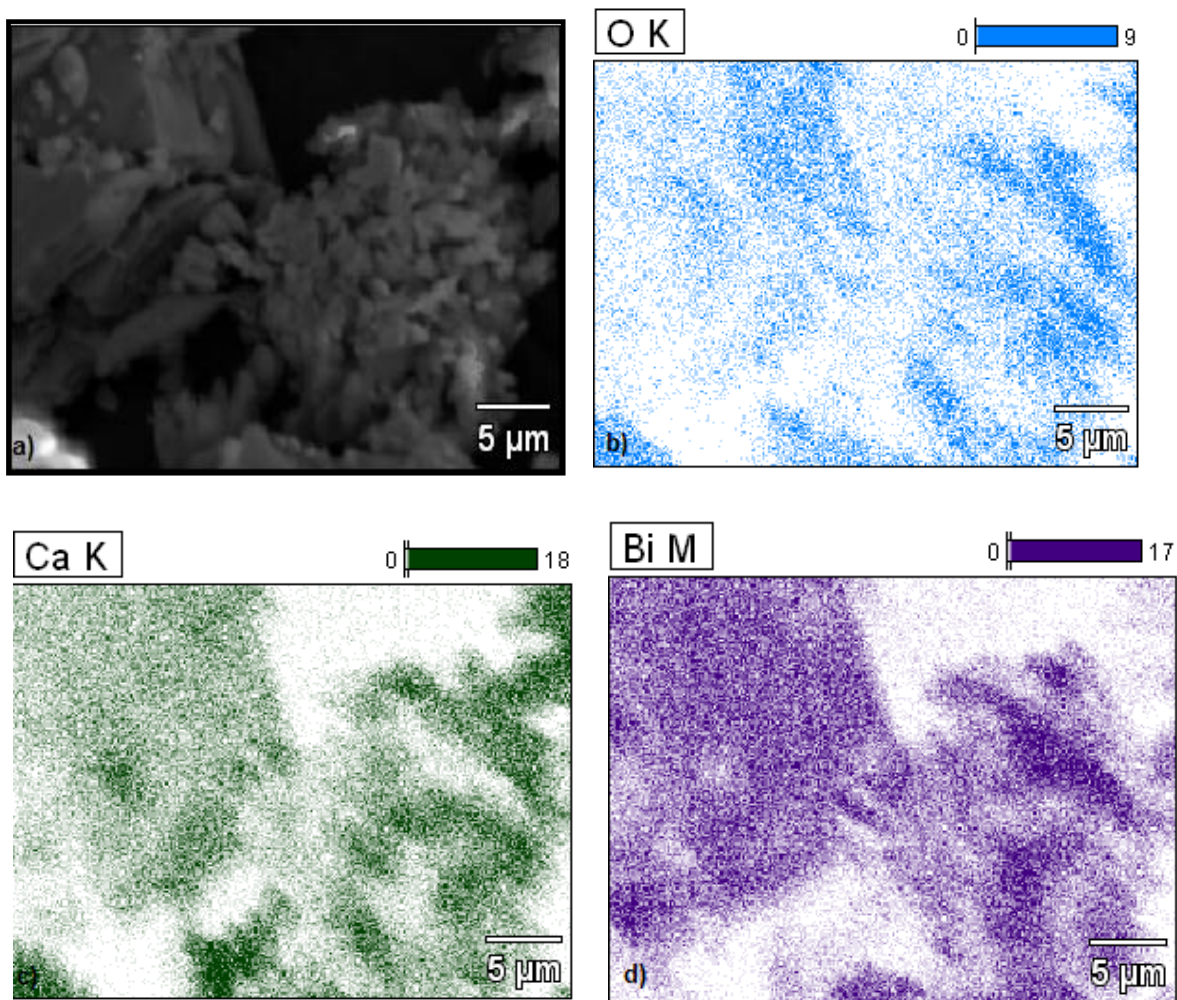


Figura 19. Mapeo del sistema Ca-Bi con molienda, sinterizado y fusión.

La **figura 20** muestra las imágenes obtenidas por MEB en cada una de las síntesis llevadas a cabo en este trabajo para el sistema Ca-Bi. La **figura 20(a)** muestra aglomerados formados por $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ y $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ con tamaños de partícula de $4.73 \mu\text{m}$ de diámetro y composición química en % peso de 23.51 O, 15.2 Ca y 61.29 Bi. La **figura 20(b)** muestra la presencia de esferas provenientes de la fusión de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ con un tamaño de partícula de $12.8 \mu\text{m}$ de diámetro, la composición de la esfera es: 10.92% O y 89.08% Bi. La **figura 20(c)** muestra partículas columnares de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ y CaO con una composición química de 31.92% O, 19.41% Ca y 48.70% Bi, con un tamaño de partícula promedio de $23 \mu\text{m}$. La **figura 20(d)** muestra

hojuelas formadas por 28.82% O, 19.48% Ca y 59.72% masa Bi con tamaños de partícula de 4 μm de diámetro.

Finalmente, no se empleó la técnica de calorimetría para determinar la capacidad calorífica de los compuestos Ca-Bi ya que se encuentran en menor cantidad que las impurezas de Bi metálico y óxido de bismuto.

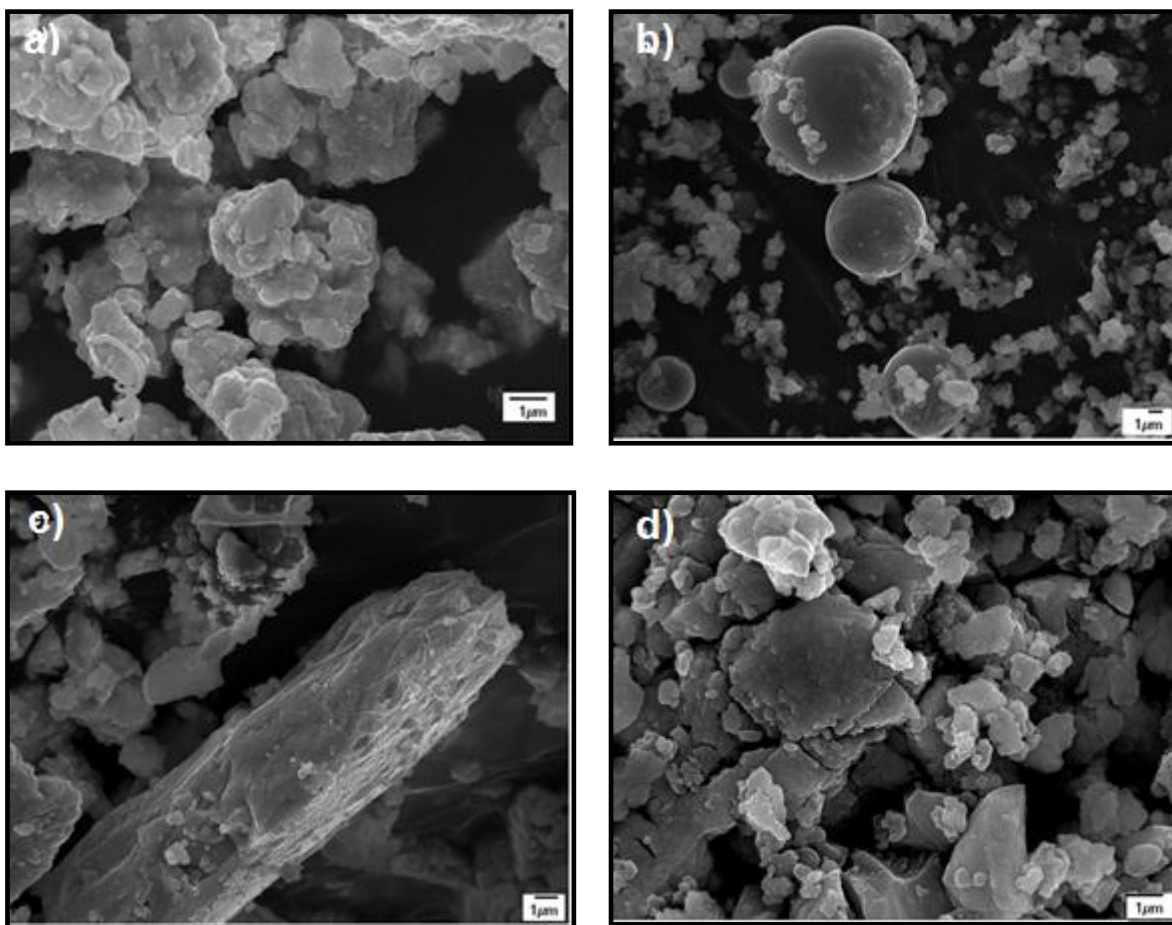


Figura 20. Micrografías de los 4 sistemas de síntesis a) molienda mecánica molienda mecánica y fusión c) molienda mecánica, fusión y sinterizado y d) fusión.

4.2 SISTEMA Mg-Bi

4.2.1 Difracción de Rayos X

La **figura 21** muestra los resultados obtenidos por Difracción de R-X de los compuestos intermetálicos del sistema Mg-Bi con los diferentes procedimientos llevados a cabo en la síntesis.

En el proceso de molienda (**método A**) la fase principal es el compuesto intermetálico Mg_3Bi_2 como se observa por el pico de alta intensidad en el ángulo 25° , esta fase corresponde a la reportada en la base de datos de cristalografía PCPDFWIN 2003 Mg_3Bi_2 (JCPD file 00-0464) con una estructura primitiva hexagonal y parámetros de red de $a= 4.675 \text{ \AA}$ y $c= 7.416 \text{ \AA}$. En este patrón de difracción también está presente el bismuto metálico (JCPD file 44-1246) con una estructura romboédrica centrada y parámetros de red de $a= 4.547 \text{ \AA}$ y $c=11.861 \text{ \AA}$.

En el proceso de molienda y fusión (**método B**) se observa la formación de las mismas especies que el patrón anterior con mayor cantidad de % fase, sin embargo, comienza la formación de αBi_2O_3 (JCPD 27-0053) con una estructura primitiva monoclinica y parámetros de red de $a= 5.848 \text{ \AA}$ $b= 8.166 \text{ \AA}$ y $c= 7.510 \text{ \AA}$, ocasionado por el tratamiento térmico posterior al proceso de molienda, promoviendo la oxidación.

En la síntesis con molienda, fusión y sinterizado (**método C**) se observan picos predominantes de alta intensidad de óxido de bismuto y bismuto metálico debido al calentamiento presente en el proceso de sinterizado; sin embargo, hay mayor cantidad de Bi y menor cantidad de Mg_3Bi_2 que en el patrón anterior.

En la síntesis por fusión (**método D**) se muestra la formación del compuesto intermetálico Mg_3Bi_2 y bismuto libre. Se observa un pequeño pico correspondiente al óxido de bismuto. Este método permitió obtener una mayor cantidad del compuesto intermetálico y una cantidad despreciable de Bi_2O_3 .

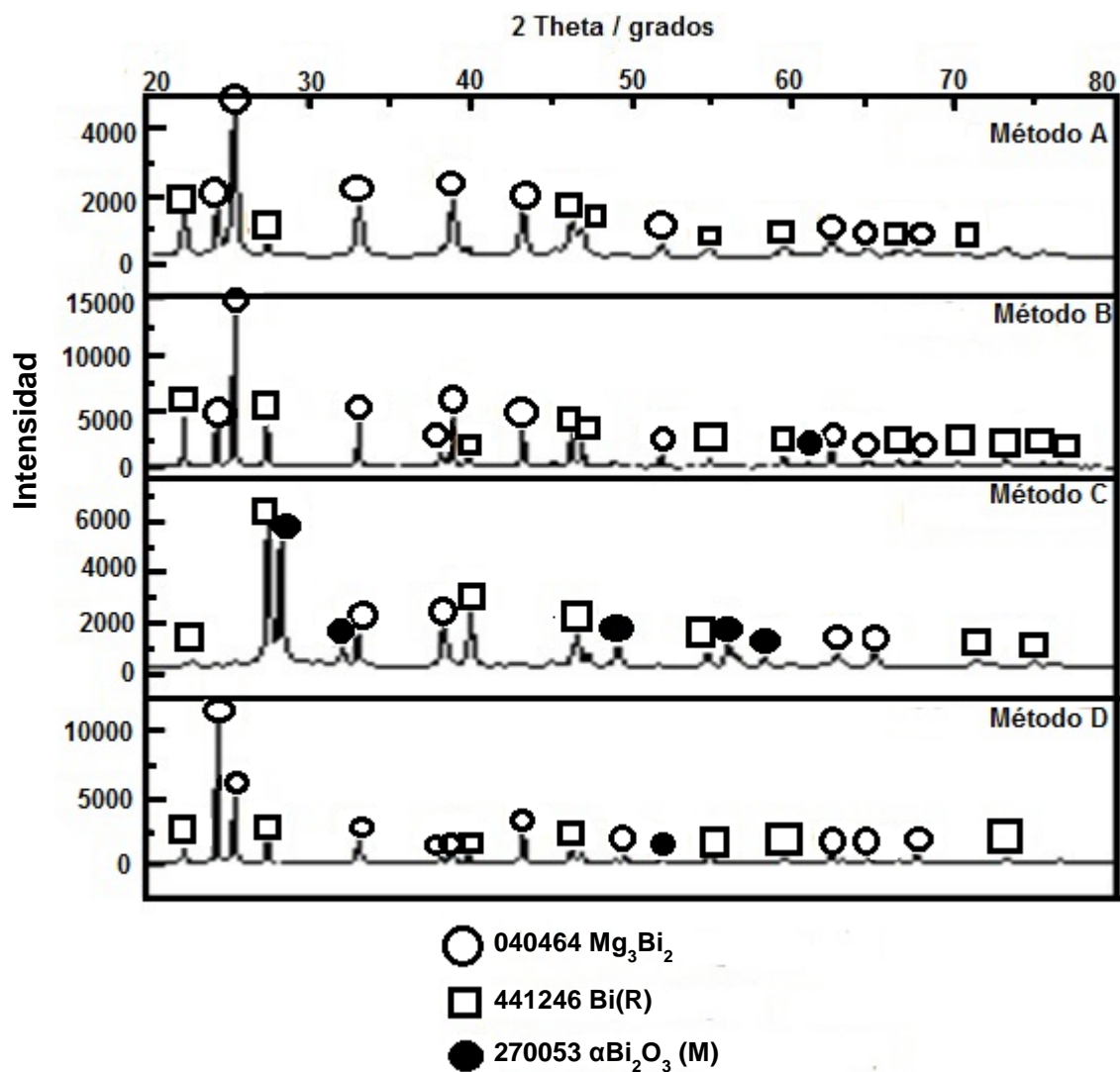


Figura 21. Patrón de DRX de las especies obtenidas en sistema Mg-Bi

4.2.2. Determinación del % de fases por el método RIR

Para comprobar la formación de cada una de las especies obtenidas por DRX se llevó a cabo el método RIR el cual consiste en contabilizar la intensidad de cada uno de los picos con las especies identificadas, éstas se dividen entre el total y se multiplican por 100 para obtener el porcentaje de la especie formada. En la **Tabla 13** se muestran los % en masa de las fases obtenidas en cada uno de los métodos de síntesis del compuesto Mg₃Bi₂.

Tabla 13. Concentración de las especies determinadas por el método RIR en el sistema Mg-Bi (%masa).

Especie formada	Molienda mecánica (Método A)	Molienda mecánica y fusión (Método B)	Molienda mecánica, fusión y sinterizado (Método C)	Fusión (Método D)
Bi	36.62%	32.97%	39.43%	22.34%
$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.0	4.55%	24.41%	1.03%
Mg_3Bi_2	63.38%	62.48%	36.16%	76.63%

De acuerdo a los porcentajes de fases obtenidos en cada una de las síntesis preparadas se puede observar que la especie predominante es Mg_3Bi_2 , excepto en el método C donde la especie que predomina es Bi. En el método D hay una pequeña cantidad presente de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$.

En este sistema, una posible opción para sintetizar el compuesto intermetálico Mg_3Bi_2 libre de óxidos es por medio de una molienda mecánica, probablemente aumentando el tiempo de molienda para hacer reaccionar el Bi con Mg y disminuir la cantidad de este elemento, o por medio de una fusión disminuyendo el tiempo de permanencia a 50 min para evitar la formación de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución

La **figura 22** muestra las imágenes obtenidas por MEB en cada una de las síntesis llevadas a cabo en este trabajo para el sistema Mg-Bi. La **figura 22a** muestra la formación de hojuelas con una composición química en % masa de 87.22 Bi y 12.78 Mg, el tamaño de partícula oscila entre 3.1 μm y 9 μm de diámetro. La **figura 22b** muestra la formación de hojuelas con una composición química de 27.54% O, 13.44% Mg y 59.02% Bi y tamaños de partícula entre 0.7 μm y 2 μm ,

respectivamente. La **figura 22c** muestra la formación de hojuelas compuestas por 21.20% O, 10.30% Mg y 68.5% Bi con tamaños de partícula entre 1.1 μm y 2.6 μm . En esta micrografía se observa la formación de cristales hexagonales y romboédricos, principalmente. La **figura 22d** muestra la formación de esferas compuestas por 87.68% Bi y 12.32% Mg con un tamaño de partícula entre 21.5 μm y 29.5 μm .

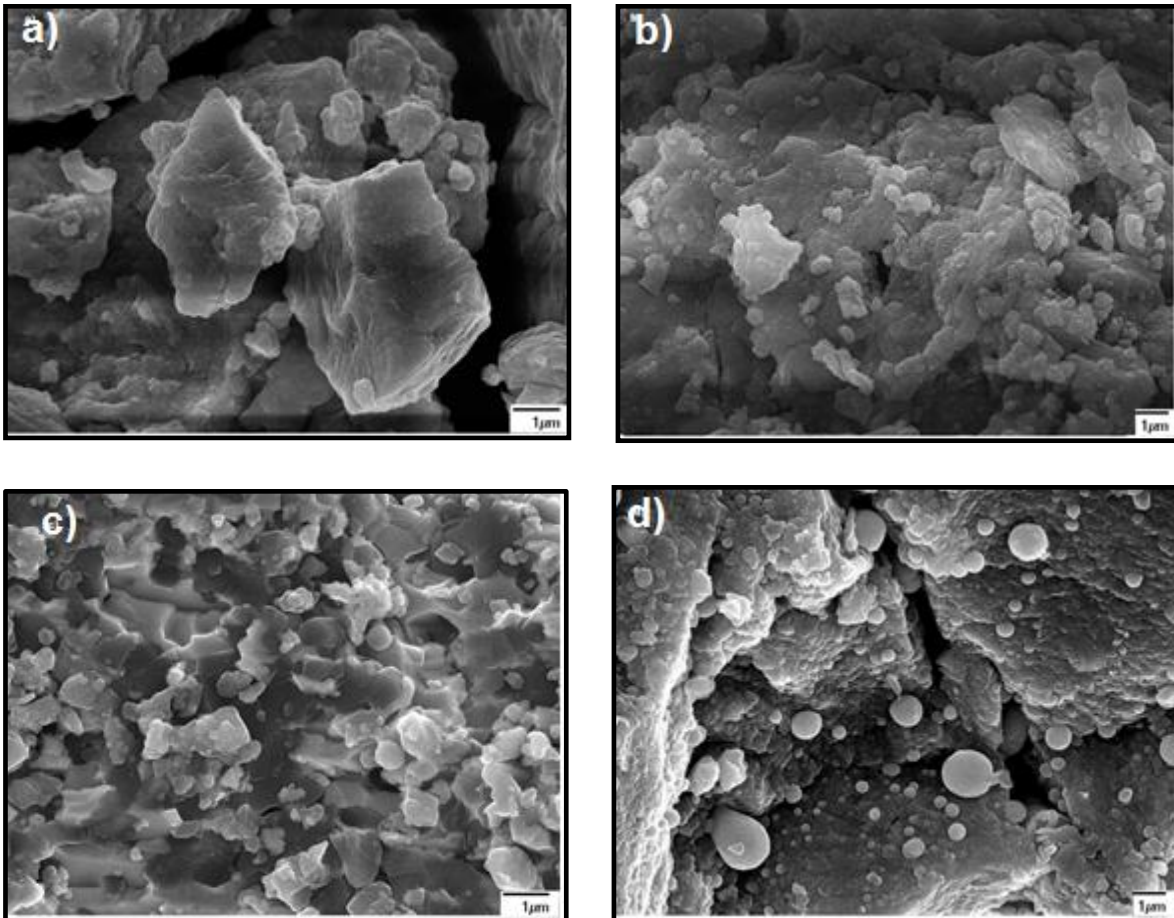


Figura 22. Micrografías de los productos obtenidos por los 4 métodos de síntesis a) molienda mecánica, b) molienda mecánica y fusión c) molienda mecánica, fusión y sinterizado y d) fusión.

4.2.4 Resultados de Calorimetría

Para llevar a cabo el cálculo de la capacidad calorífica en cada una de las muestras sintetizadas, se usó un calorímetro diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (TGA/DSC1). A su vez, se realizaron 3 mediciones de blanco, zafiro (estándar) y 2 de muestra. El método consiste en calentar las muestras con una tasa de calentamiento de 10°C y flujo de Ar de ultra alta pureza como gas de protección en un intervalo de temperatura de 30°C a 200°C , con el objetivo de evaporar la humedad que tuviera el crisol y/o la muestra. Una vez enfriado el equipo, se realizó una segunda medición en un intervalo de temperatura de 150°C a 600°C , con procesos isotérmicos iniciales y finales de 5 minutos para estabilizar el equipo y una tasa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en crisoles de alúmina. La secuencia se realizó de acuerdo a la norma **ASTM E-1269-05**^[29]. Como material de referencia se utilizó zafiro con un peso de 28.178 mg y la masa de la muestra varió entre 28.145 y 29.222 mg.

La **figura 23** muestra la capacidad calorífica ($\text{J}/\text{mol K}$) en función de la temperatura (K) de la muestra Mg-Bi obtenido por el **método A**, con y sin sensibilidad (E) donde se observa que los valores obtenidos oscilan entre 400 y 1300 ($\text{J}/\text{mol K}$), estas gráficas indican que no es viable usar las **ecuaciones 15 y 16** para este sistema ya que los valores están muy por arriba de los resultados reportados en la literatura para sistemas similares, por ejemplo, $\text{CaMg}_2=75.69$ $\text{J}/\text{mol K}$, $\text{Mg}_2\text{Ge}=69.54$ $\text{J}/\text{mol K}$ y $\text{Bi}_2\text{Te}_3=146.44$ $\text{J}/\text{mol K}$. Sin embargo, se podrían usar los valores obtenidos entre 400 K y 500 K ya que son los valores más bajos de todo el proceso.

La **figura 24** muestra la capacidad calorífica de la muestra Mg-Bi obtenido por el **método A**, calculado por el método directo **fórmula 17**, donde se observa que el valor de la capacidad calorífica está por debajo de 200 ($\text{J}/\text{mol K}$), entre 400 K y 550 K esto indica la viabilidad de usar esta fórmula ya que los valores están cerca de los resultados reportados en la literatura.

Una vez que supera los 550 K, la capacidad calorífica aumenta porque el bismuto se encuentra en fase líquida y hay formación de óxido, **figura 7**. En la **figura 29** se observa con más claridad este comportamiento cerca de los 550 K, comienza el aumento rápido del cambio de C_p de la reacción de bismuto con oxígeno.

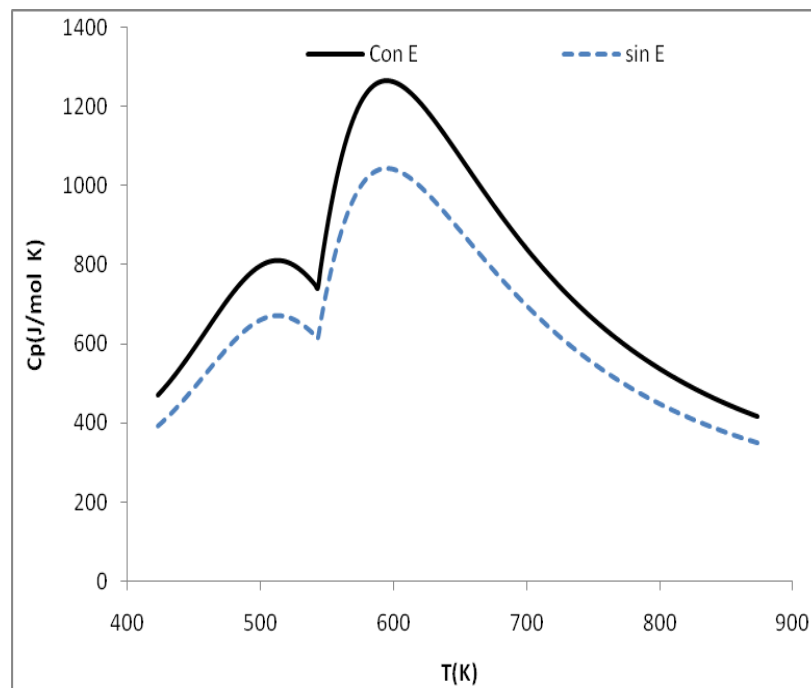


Figura 23. Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, con y sin E.

La **figura 25** muestra la capacidad calorífica en función de la temperatura de la muestra Mg-Bi obtenido por el **método B**, con y sin sensibilidad (E) donde se observa que los valores obtenidos oscilan entre 20000 y 50000 J/mol K, lo cual no es viable usar las **fórmulas 15 y 16** para este método ya que los valores están muy por arriba de los resultados obtenidos en la literatura. La **figura 26** muestra la capacidad calorífica del sistema Mg-Bi sintetizado por el **método B**, calculado por el método directo, donde se observa que el valor de la capacidad calorífica está cerca de 200 (J/mol K), entre 400 K y 600 K.

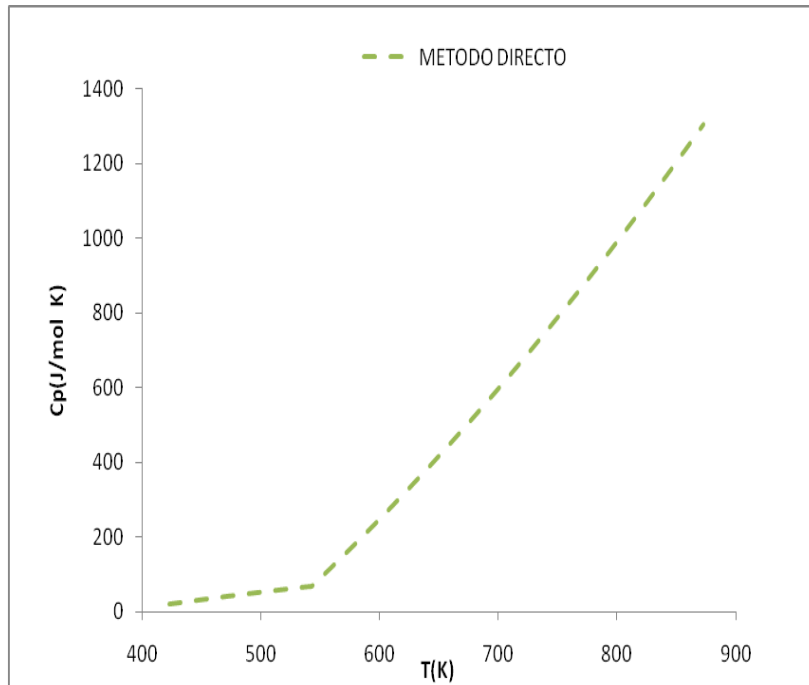


Figura 24. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por molienda

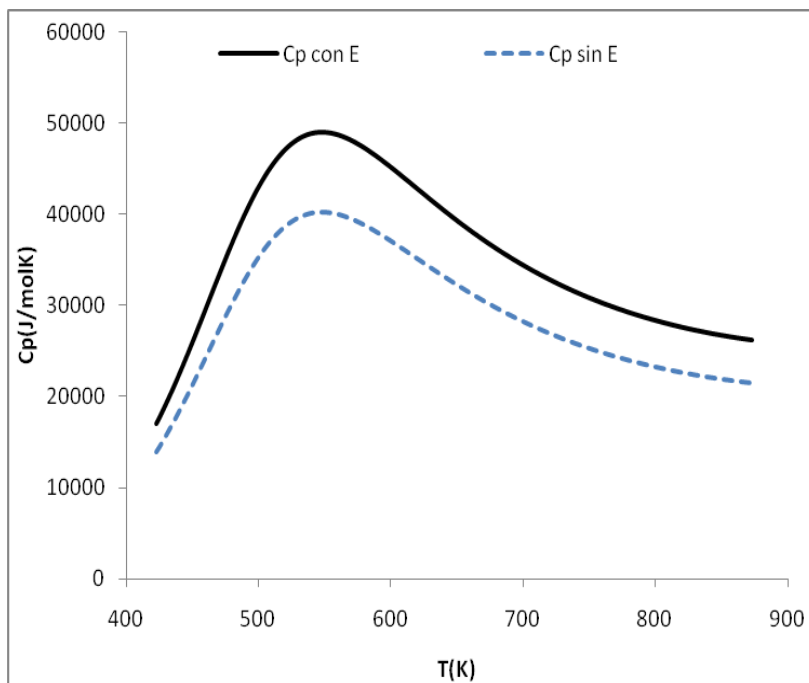


Figura 25. Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda y fusión, con y sin E.

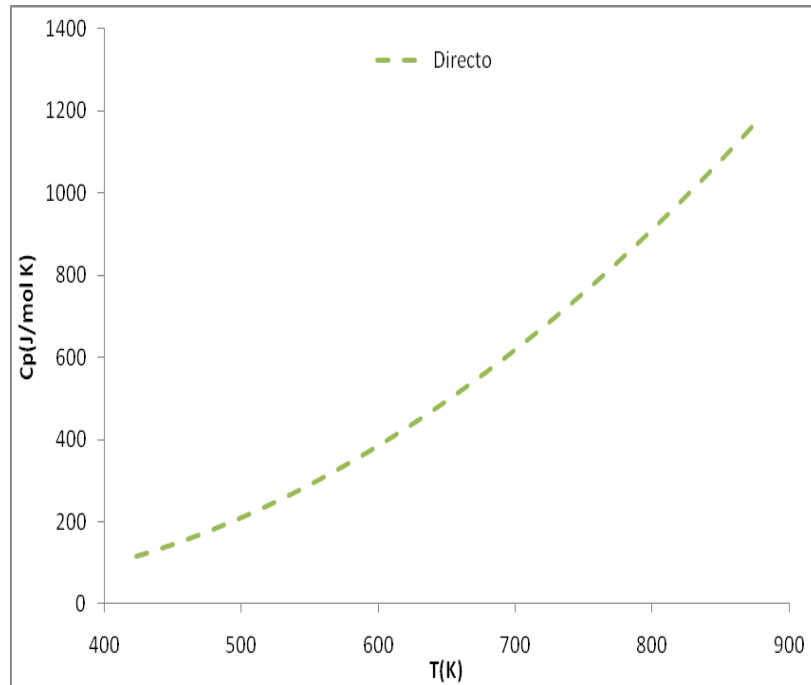


Figura 26. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por molienda y fusión.

La **figura 27** muestra la capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por el **método C**, con y sin sensibilidad (E) donde se observa valores de hasta 35000 (J/mol*K), lo cual no es viable usar las **fórmulas 15 y 16** para este método ya que los valores están muy por arriba de los resultados obtenidos en la literatura. La **figura 28** muestra la capacidad calorífica (J/mol K) de la muestra obtenida por el **método C**, calculado por el método directo, donde se observan valores del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura para compuestos similares.

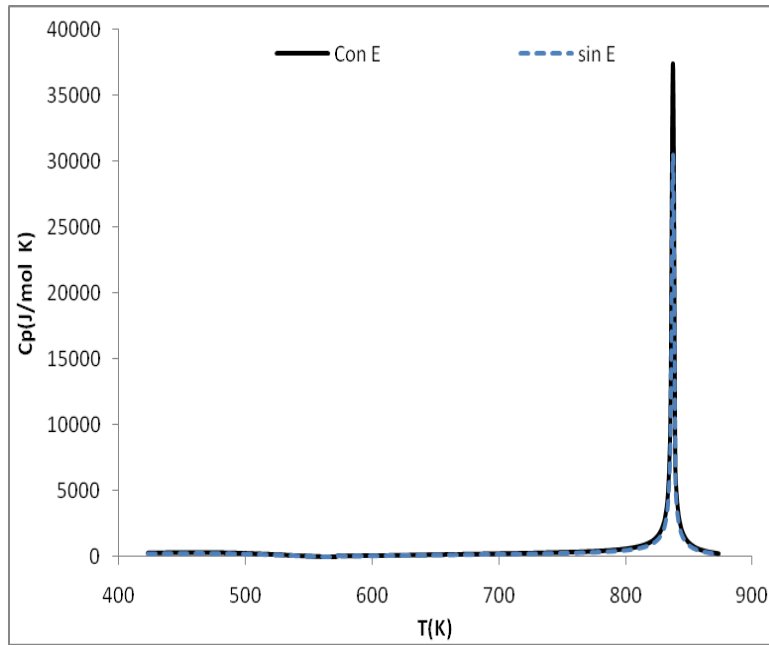


Figura 27. Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, fusión y sinterizado, con y sin E.

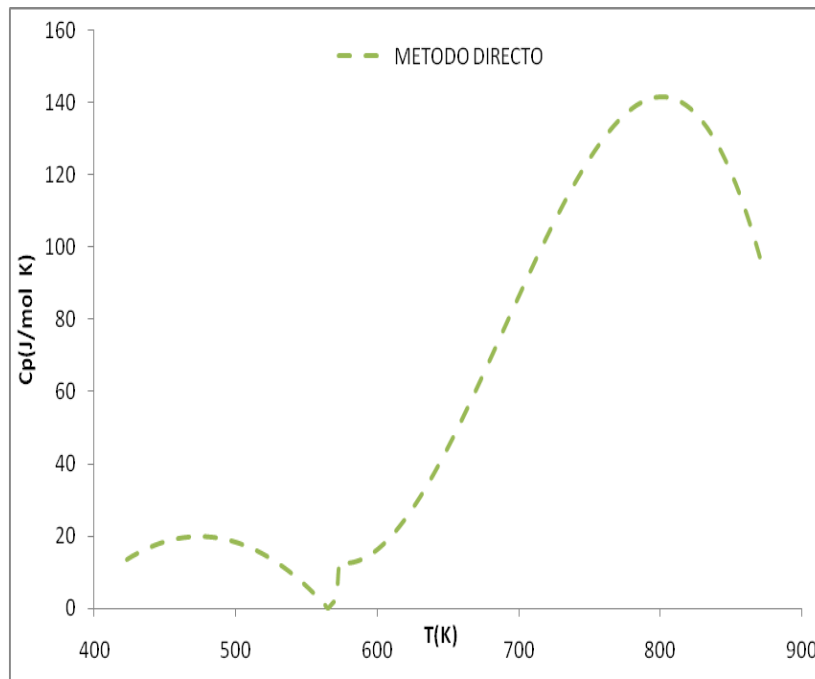
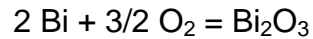


Figura 28. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por molienda, fusión y sinterizado.

El comportamiento “errático” de la Cp del sistema Mg-Bi observado en la **Figura 28** puede asociarse con la reacción de oxidación del bismuto. Para comprobar esta hipótesis se recurrió al programa FACTSAGE^[33] para calcular y graficar el cambio de Cp de la siguiente reacción:



La gráfica resultante se muestra en la **Figura 29**, la cual posee una forma similar a la curva observada en la **Figura 28**.

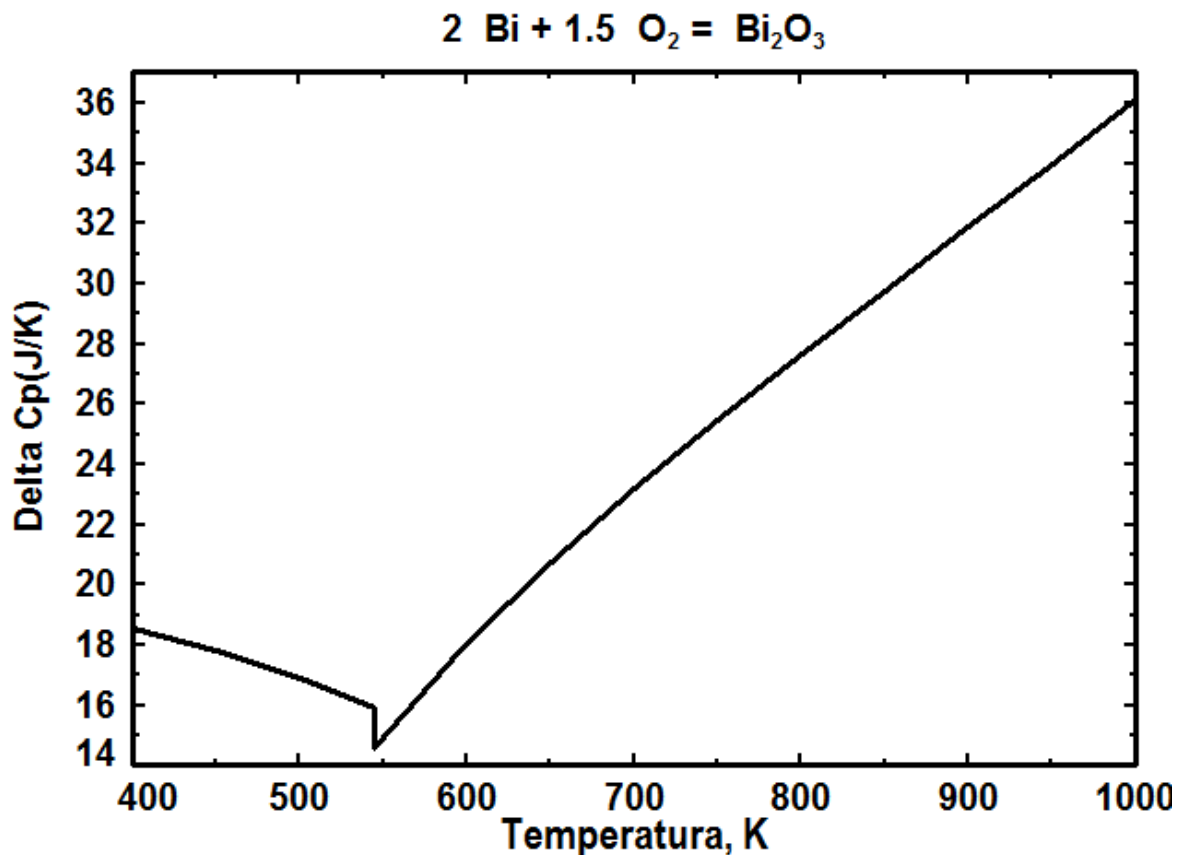


Figura 29. Cambio de Cp de la reacción de oxidación de Bi calculado con el programa FACTSAGE^[33].

La **figura 30** muestra la capacidad calorífica del sistema Mg-Bi obtenido por el **método D**, con y sin sensibilidad (E) donde se observan valores entre 3000 y 16,000 J/mol K. La **figura 31** muestra la capacidad calorífica de este sistema preparado por el **método D** y calculado por el método directo, donde se observa que el valor de la capacidad calorífica está cerca de 100 (J/mol K), entre 400 K y 500 K esto indica que se puede usar la **fórmula 17** ya que estos resultados están cercanos a los obtenidos en la literatura para compuestos similares en este intervalo de temperaturas.

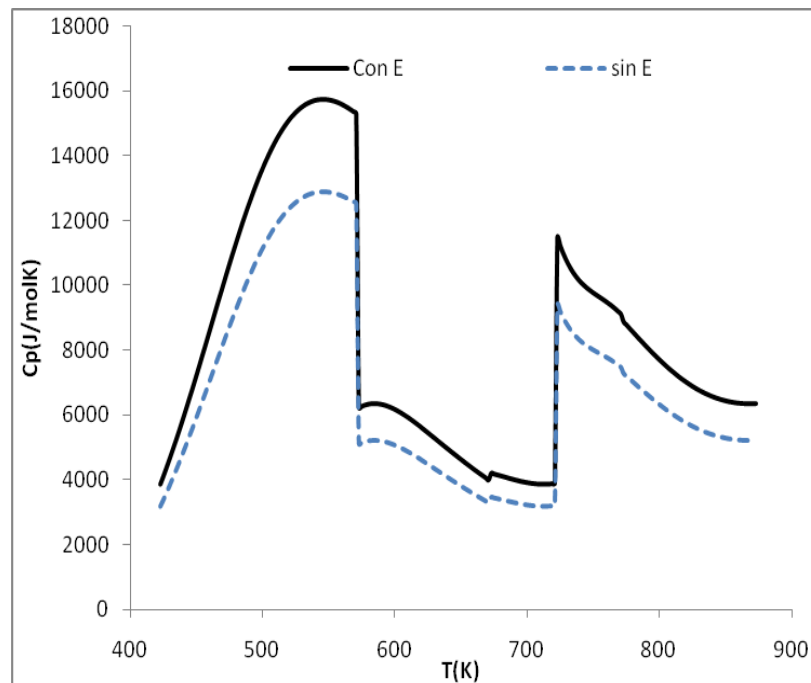


Figura 30. Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por fusión, con y sin E.

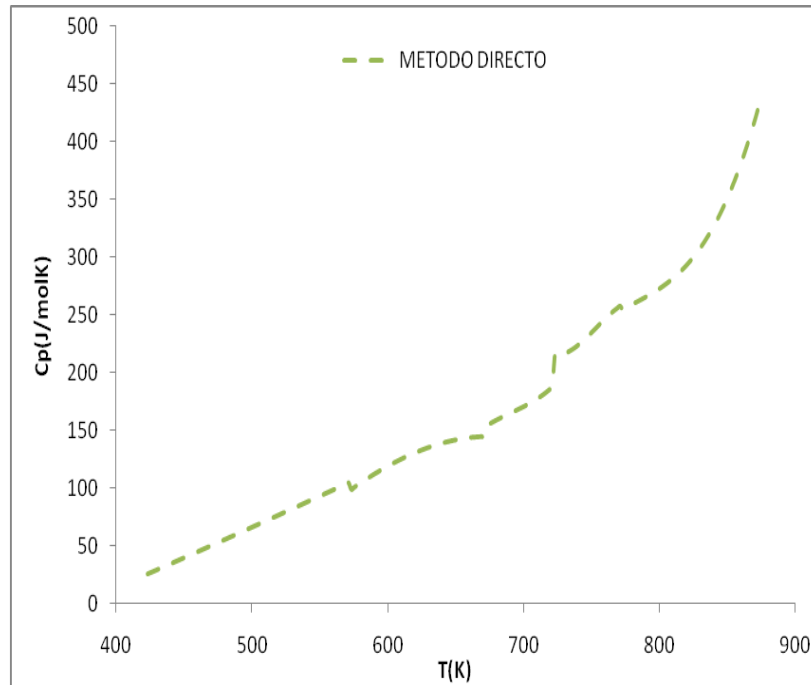


Figura 31. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por fusión.

Adicionalmente, se realizó la determinación de la C_p empleando un crisol de platino y alúmina calcinada como material de referencia. La secuencia fue la siguiente: Se calentaron las muestras a una velocidad de $1^\circ \text{C}/\text{min}$ y Ar de ultra alta pureza como gas de protección en un rango de temperatura de 30°C a 40°C , con el fin de evaporar la humedad que presentara el crisol y la muestra. Una vez enfriado el equipo, se realizó la medición en un rango de temperatura de 50°C a 250°C , con isotérmicos iniciales y finales de 10 minutos para estabilizar el equipo a una tasa de calentamiento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$. La medición se realizó de acuerdo a la norma ASTM E-1269-05^[29], con masas de alúmina calcinada y Mg_3Bi_2 de 24.5798 mg y 24.592 mg, respectivamente.

La **figura 32** muestra la capacidad calorífica del sistema Mg-Bi obtenido por el **método D**, con y sin sensibilidad (E) donde se observa que los valores obtenidos van descendiendo conforme aumenta la temperatura, esto indica que no es viable usar las **fórmulas 15 y 16** así como el material de referencia para determinar la capacidad calorífica de este sistema.

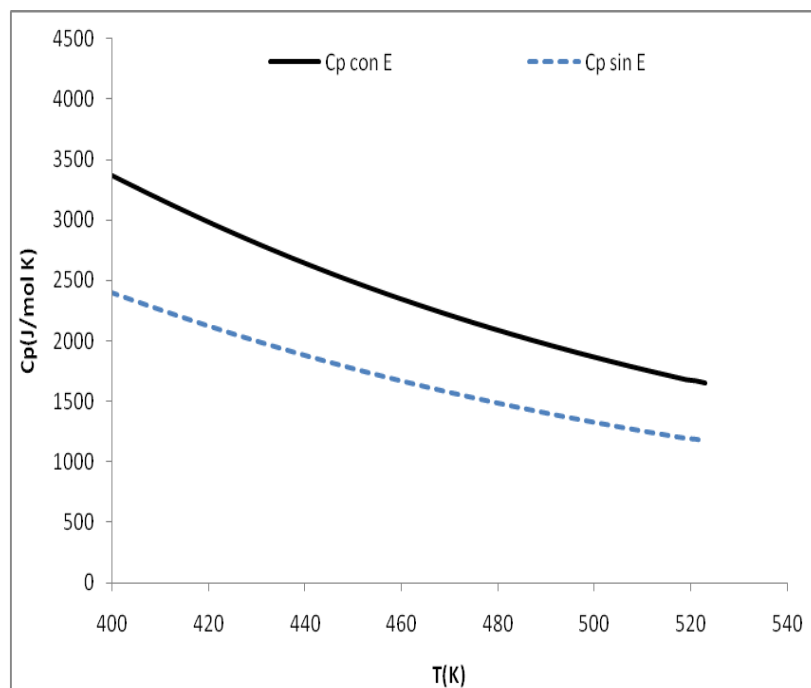


Figura 32. Capacidad calorífica en función de la temperatura del sistema Mg-Bi obtenido por fusión, con y sin E.

La **figura 33** muestra la capacidad calorífica del sistema Mg-Bi obtenido por el **método D**, calculado por el método directo, con el crisol de platino y alúmina calcinada como material de referencia, donde se observa que el valor de la capacidad calorífica está entre 215 y 340 (J/mol K), entre 400 K y 520 K.

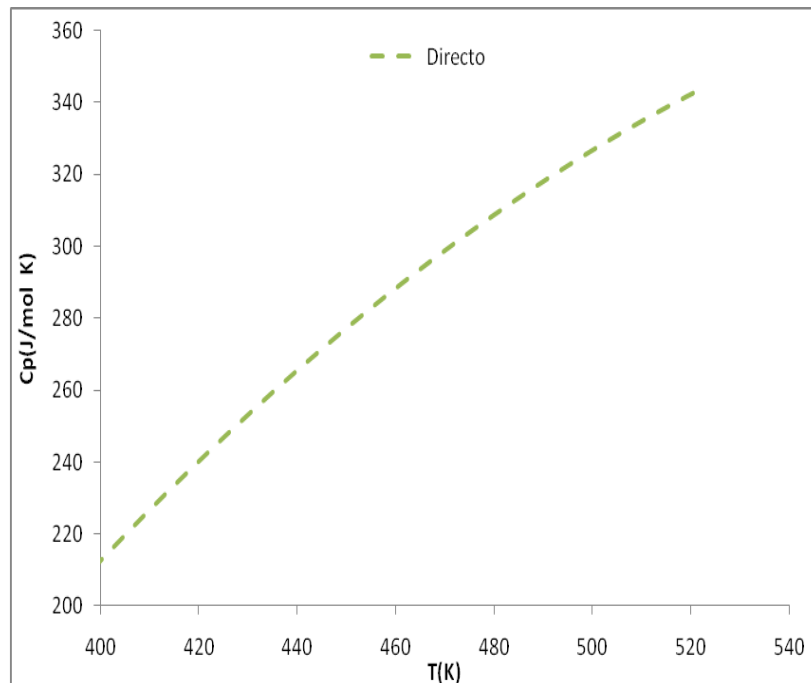


Figura 33. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Mg-Bi obtenido por fusión.

Los resultados de Cp de la **figura 33** son los que presentan una mayor consistencia con respecto a la Cp de sistemas intermetálicos similares. Sin embargo, esta muestra está constituida por 22.34% Bi, 76.63 Mg₃Bi₂ y 1.03% Bi₂O₃, como se mostró en la Tabla 13. Con el fin de determinar un valor aproximado de la Cp del compuesto Mg₃Bi₂ se despreciará la presencia de Bi₂O₃ y se considerará que la Cp es la contribución de Bi y de Mg₃Bi₂ de la siguiente manera:

$$Cp \text{ total} = 0.2234 Cp \text{ Bi} + 0.7663 Cp \text{ Mg}_3\text{Bi}_2 \text{ J/g K} \quad (18)$$

Como Cp total es el reportado en la **figura 33** y la Cp Bi se puede conocer del paquete FACTSAGE^[33] en función de la temperatura, entonces se puede despejar y calcular Cp Mg₃Bi₂ a cada una de las temperaturas marcadas en la gráfica de la **figura 33**.

La expresión de C_p del bismuto sólido en J/g K es [33]:

$$C_p \text{ Bi} = 0.0566995 + 1.4579 \times 10^{-4} T + 1964.0617 T^{-2} \text{ J/g K} \quad (19)$$

Los valores de C_p Mg_3Bi_2 obtenidos al combinar las expresiones **18 y 19** están expresados en J/g K, por lo que se deben multiplicar por el peso molecular del compuesto para obtener los valores de C_p en J/mol K. La gráfica resultante se muestra en la **figura 34**, la cual muestra un comportamiento casi lineal y que se puede representar mediante la expresión siguiente, válida entre 400 y 540 K:

$$C_p \text{ Mg}_3\text{Bi}_2 = -188.392 + 0.7981 T \text{ J/mol K} \quad (20)$$

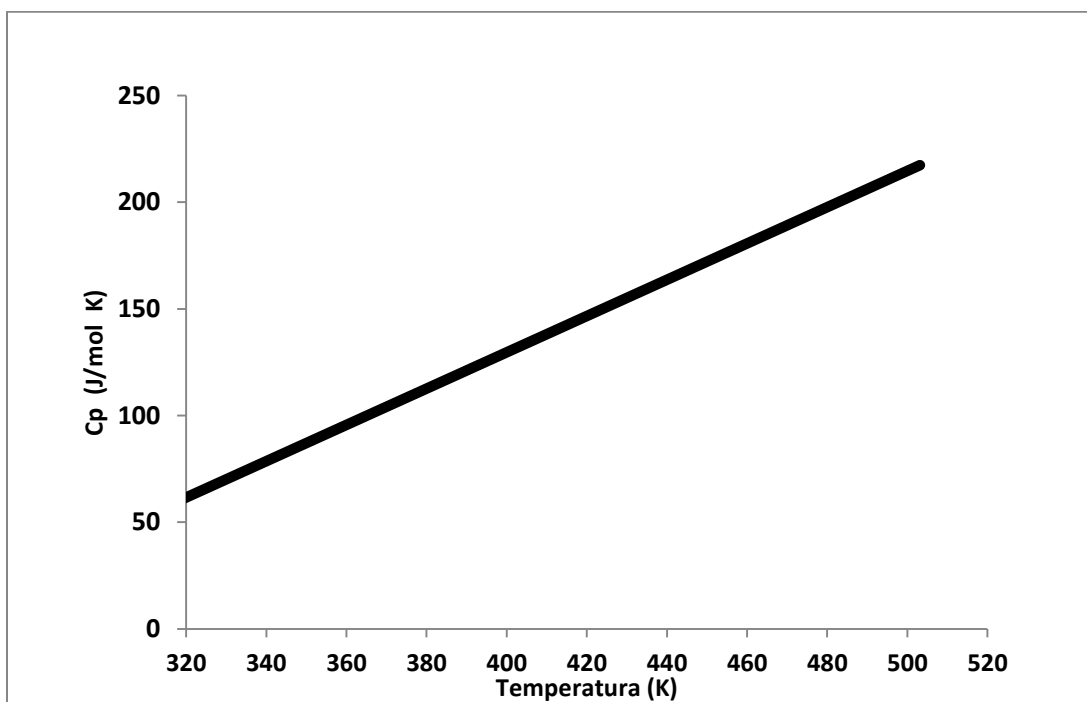


Figura 34. Capacidad calorífica del compuesto Mg_3Bi_2 .

4.3 Sistema Ca-Mg-Bi

4.3.1 Difracción de Rayos X

La **figura 35** muestra los resultados obtenidos por Difracción de R-X con un voltaje de 30 kV, una corriente de 25 mA y una velocidad de barrido de 2 grados/min de los compuestos intermetálicos del sistema Ca-Mg-Bi con los diferentes procedimientos llevados a cabo en la síntesis. Esta figura muestra los resultados obtenidos con el proceso de fusión a las temperaturas de 800° C y 900 °C.

En el proceso de molienda (**método A**) la fase principal es bismuto metálico (JCPD file 44-1246) con una estructura romboédrica centrada y parámetros de red de $a = 4.547 \text{ \AA}$ y $c = 11.861 \text{ \AA}$, como se observa en el pico de alta intensidad a 27° , también hay presencia en menor cantidad de la fase Ca_5Bi_3 (JCPD file 29-0229) con estructuras ortorrómbicas primitivas y parámetros de red $a = 12.72 \text{ \AA}$ $b = 9.66 \text{ \AA}$ y $c = 8.432 \text{ \AA}$. También se observa la formación del compuesto ternario CaMg_2Bi_2 (JCPD file 31-0190) con una estructura hexagonal.

En el proceso de molienda y fusión (**método B**) se observan las mismas fases que las obtenidas en el método A; sin embargo, no hay formación de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ como en el sistema Mg-Bi. Al comparar los picos que están entre 35 y 40° se observa que éstos son anchos, lo cual indica que el tamaño de partícula aumentó al haberle hecho un tratamiento térmico.

En el proceso de molienda, fusión y sinterizado (**método C**) se observa la formación de $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_{11}$, (JCPD file 30-0178) con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo y parámetros de red de $a = 12.22 \text{ \AA}$ y $c = 17.79 \text{ \AA}$ y $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$, (JCPD 27-0053) con una estructura primitiva monoclinica y los parámetros $a = 5.848 \text{ \AA}$, $b = 8.166 \text{ \AA}$ y $c = 7.510 \text{ \AA}$, así mismo se observa que los picos que están entre 35 y 40° C, tienen una mayor intensidad, son más anchos y por lo consiguiente tienen un tamaño de partícula menor, debido al proceso de sinterizado.

En el proceso de fusión a 800 °C (**método D**) se observa como fase principal el compuesto Ca_5Bi_3 , por el pico de alta intensidad ubicado a 23° , seguido de Bi metálico y la formación de Mg_3Bi_2 (JCPD file 00-0464) con una estructura primitiva hexagonal y parámetros de red de $a= 4.675 \text{ \AA}$ y $c= 7.416 \text{ \AA}$ y desaparece la fase $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_{11}$; sin embargo, la intensidad del resto de los picos disminuye dando como resultado partículas más grandes.

En el proceso de fusión a 900 °C (**método D**) se obtuvieron las fases $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_{11}$ y CaMg_2Bi_2 . También se observa que los picos disminuyen de intensidad teniendo partículas grandes; sin embargo, se observa poco la presencia de bismuto libre en este sistema.

4.3.2 Determinación del % de fases por el método RIR

Para determinar la cantidad de cada una de las especies obtenidas se llevó a cabo el método RIR el cual consiste en contabilizar la intensidad de cada uno de los picos, como se ha explicado anteriormente. La **tabla 14** muestra los porcentajes en peso de las fases obtenidas mediante cada uno de los métodos de síntesis.

De acuerdo a los porcentajes obtenidos se observa que la especie predominante es Bi, seguido de Ca_5Bi_3 sin embargo, en los **métodos C y D (900° C)** hay presencia de $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$. La cantidad del compuesto CaMg_2Bi_2 es muy pequeña, lo cual se deja la posibilidad de sintetizar este compuesto por otros medios, ya que por los métodos estudiados en esta tesis, no fue posible formar mayor cantidad de este compuesto intermetálico.

De acuerdo a los porcentajes obtenidos se observa que la especie predominante es Bi, seguido de Ca_5Bi_3 sin embargo, en los **métodos C y D (900° C)** hay presencia de $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$. La cantidad del compuesto CaMg_2Bi_2 es muy pequeña, lo cual se deja la posibilidad de sintetizar este compuesto por otros medios, ya que por los métodos estudiados en esta tesis, no fue posible formar mayor cantidad de este compuesto intermetálico.

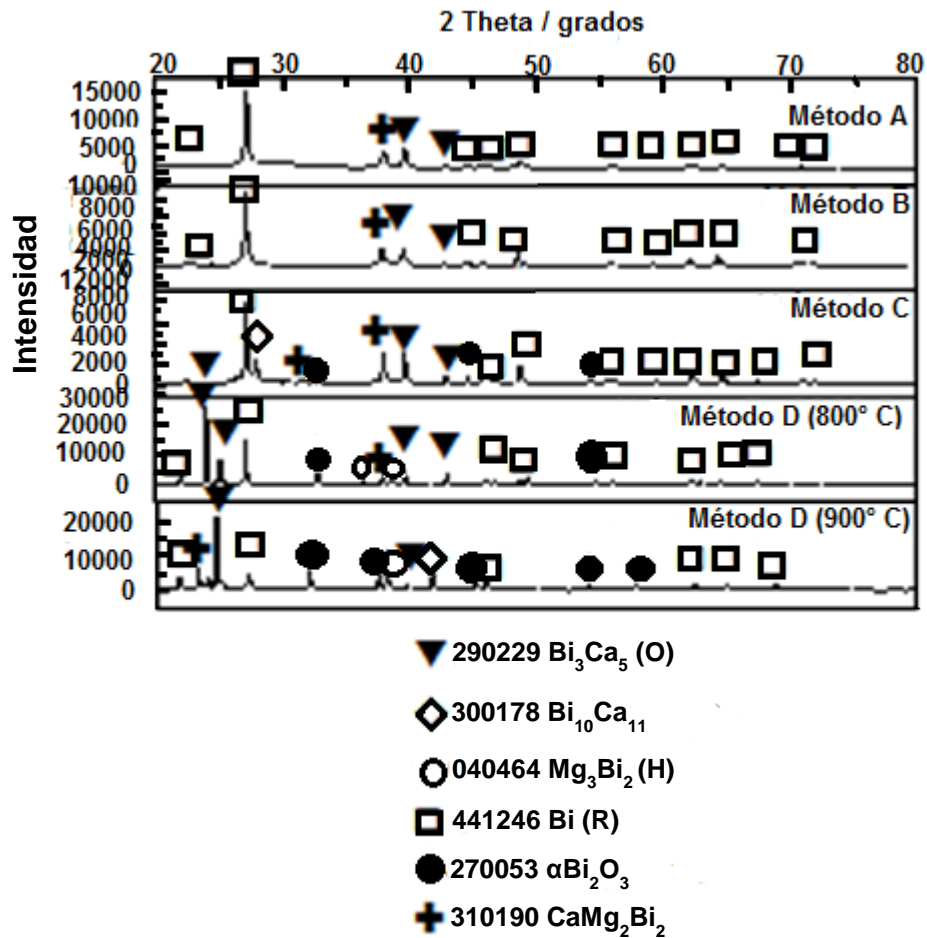


Figura 35. Patrón de Difracción de R-X del sistema Ca-Bi-Mg

Tabla 14. Porcentaje de fases determinados por el método RIR

Compuesto formado	Molienda mecánica (Método A)	Molienda mecánica y fusión (Método B)	Molienda mecánica, fusión y sinterizado (Método C)	Fusión (800° C) (Método D)	Fusión (900° C) (Método D)
Bi	76.26%	78.38%	56.65%	34.25%	23.95%
$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.0	0.0	12.41%	6.15%	25.13%
Mg_3Bi_2	0.0	0.0	3.15%	5.5%	5.94%
$\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$	0.0	0.0	2.38	0.0	6.56%
Ca_5Bi_3	14.34%	12.40%	12.07%	50.70%	30.56%
CaMg_2Bi_2	9.4%	9.22%	13.34%	3.4%	7.86%

4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución

En las **figuras 36 y 37** se observa la distribución de cada uno de los elementos del **método D** a **800° C** y **900° C**, respectivamente, obteniéndose la composición por EDS y realizando el mapeo por elementos (O, Ca, Mg y Bi).

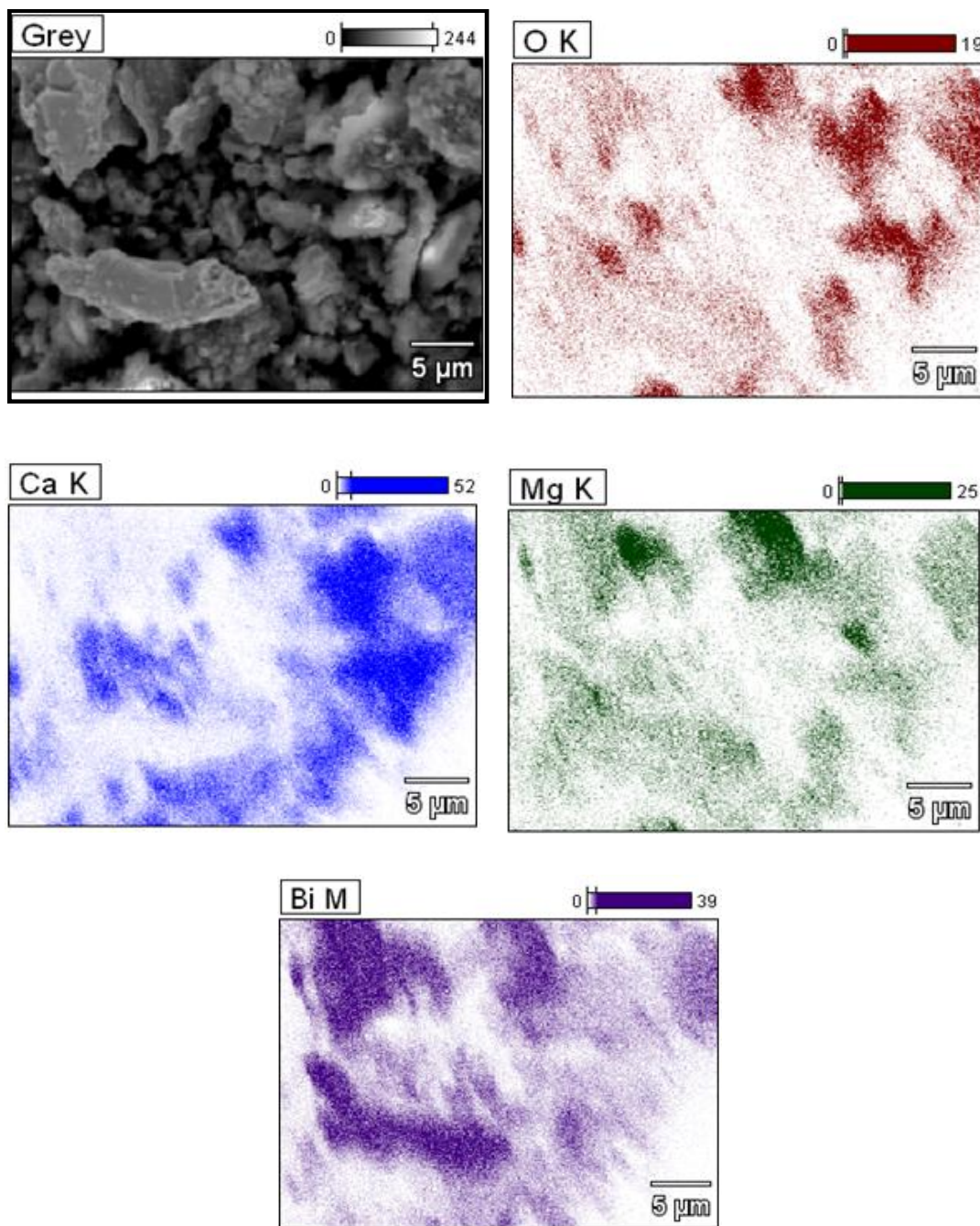


Figura 36. Mapeo del sistema Ca-Mg-Bi con fusión a 800° C

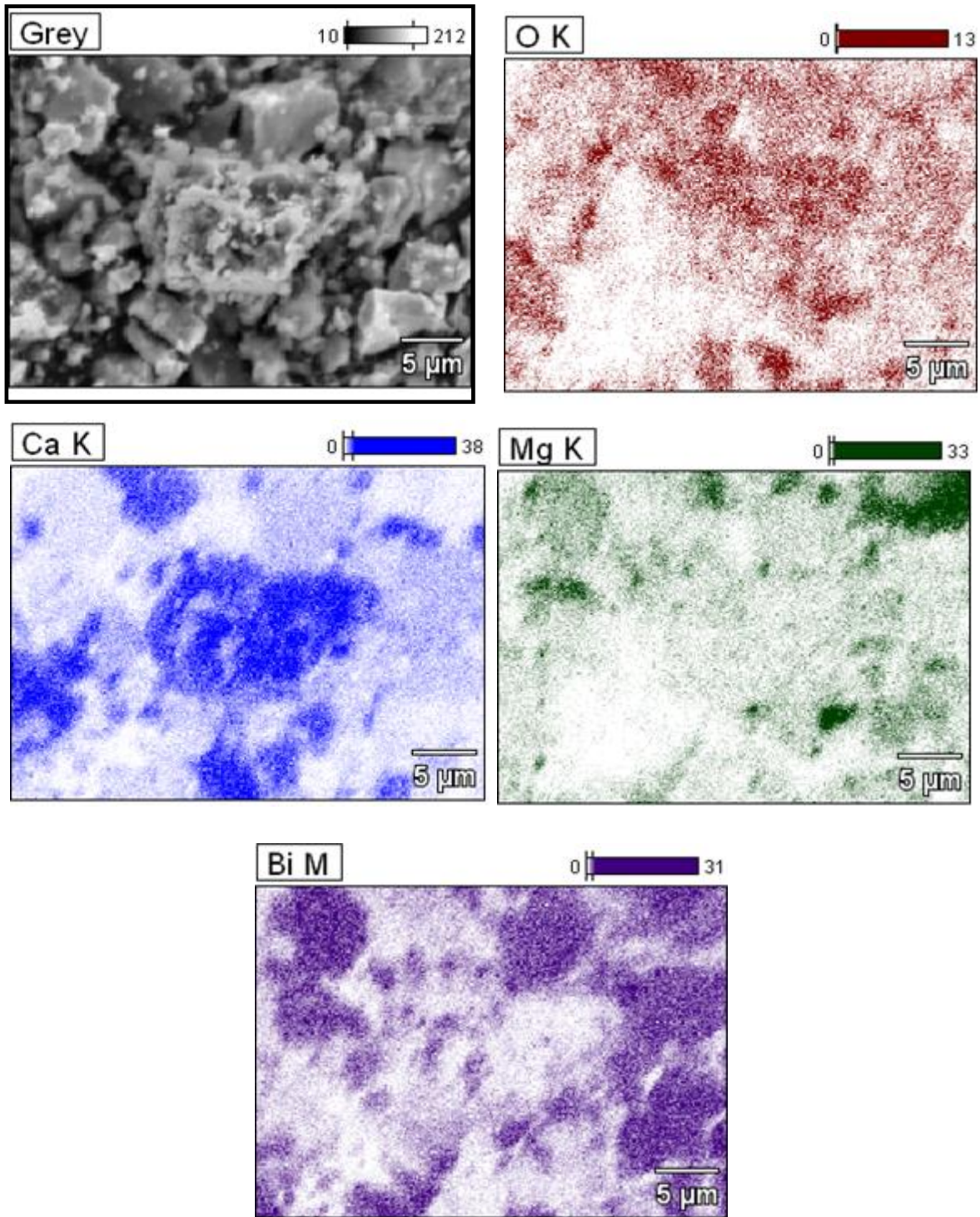


Figura 37. Mapeo del sistema Ca-Mg-Bi con fusión a 900° C

La **tabla 15** presenta los resultados cuantitativos (% Masa y % Atómico) por elementos en una zona de la muestra sintetizada por el **método D (800° C)** donde se observa mayor presencia de bismuto, oxígeno y calcio, para formar los diferentes compuestos intermetálicos y óxidos.

Tabla 15. Resultados cuantitativos del sistema Ca-Mg-Bi, método D (800° C)

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno (O)	20.00	59.00
Magnesio (Mg)	5.35	8.77
Bismuto (Bi)	68.7	9.02
Calcio (Ca)	5.95	23.21
TOTAL	100	100

La **tabla 16** muestra los resultados cuantitativos del **método D (900° C)** donde se observa mayor presencia de bismuto seguido del oxígeno, lo que concuerda con la presencia de óxido de bismuto mostrado en la **figura 36**. La **figura 36** muestra además zonas homogéneas con oxígeno, magnesio y bismuto, el calcio se observa en partículas y zonas determinadas, esta presencia ayuda a confirmar las especies entre calcio, magnesio y bismuto reportadas en la **figura 35**.

Tabla 16. Resultados cuantitativos del sistema Ca-Mg-Bi, método D (900° C)

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno (O)	23.33	51.55
Magnesio (Mg)	6.21	10.24
Bismuto (Bi)	44.9	9.24
Calcio (Ca)	25.56	6.78
TOTAL	100	100

La **figura 38** muestra las imágenes obtenidas por MEB en cada una de las síntesis llevadas a cabo en este trabajo para el sistema Ca-Mg-Bi. La **figura 38a** muestra la formación de hojuelas, en la **tabla 17** se observan los resultados de % masa en el sistema, el tamaño de partícula oscila entre 1 μm y 1.4 μm de diámetro. La **figura 38b** muestra la formación de hojuelas con tamaños de partícula entre 2 μm y 5.5 μm , se observan cristales en forma hexagonal correspondientes al compuesto CaMg_2Bi_2 , de acuerdo al análisis de DRX de la **figura 35**. En la **figura 38c** se muestra la formación de hojuelas, el tamaño de partícula oscila entre 1 μm y 1.1 μm , nuevamente se observa que las partículas tienen una estructura hexagonal correspondiente a la fase CaMg_2Bi_2 . La **figura 38d** presenta la formación de hojuelas con tamaños de partícula que oscilan entre 2.3 μm y 3.3 μm . Finalmente, en la **figura 38e** se muestra la formación de hojuelas y partículas columnares con tamaños de partículas entre 1.9 μm y 2 μm .

4.3.4 Calorimetría

Para llevar a cabo el cálculo de la capacidad calorífica en las muestras sintetizadas, se empleó un calorímetro diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (TGA/DSC1). A su vez, se realizaron en días continuos 3 mediciones de blanco, zafiro (estándar) y 2 de muestra. El método consiste en calentar las muestras con una tasa de calentamiento de 10° C y Ar de ultra alta pureza como gas de protección en un rango de temperatura de 30° C a 200° C, con el objetivo de evaporar la humedad que tuviera el crisol y/o la muestra. Una vez enfriado el equipo, se realizó una segunda medición en un rango de temperatura de 150 °C a 600 °C, con procesos isotérmicos iniciales y finales de 5 minutos para estabilizar el equipo y una tasa de calentamiento de 1° C/min en crisoles de alúmina. La secuencia se realizó de acuerdo a la norma **ASTM E-1269-05**^[29]. Como material de referencia se utilizó zafiro con un peso de 28.178 mg y la masa de la muestra varió entre 28.129 mg y 28.639 mg.

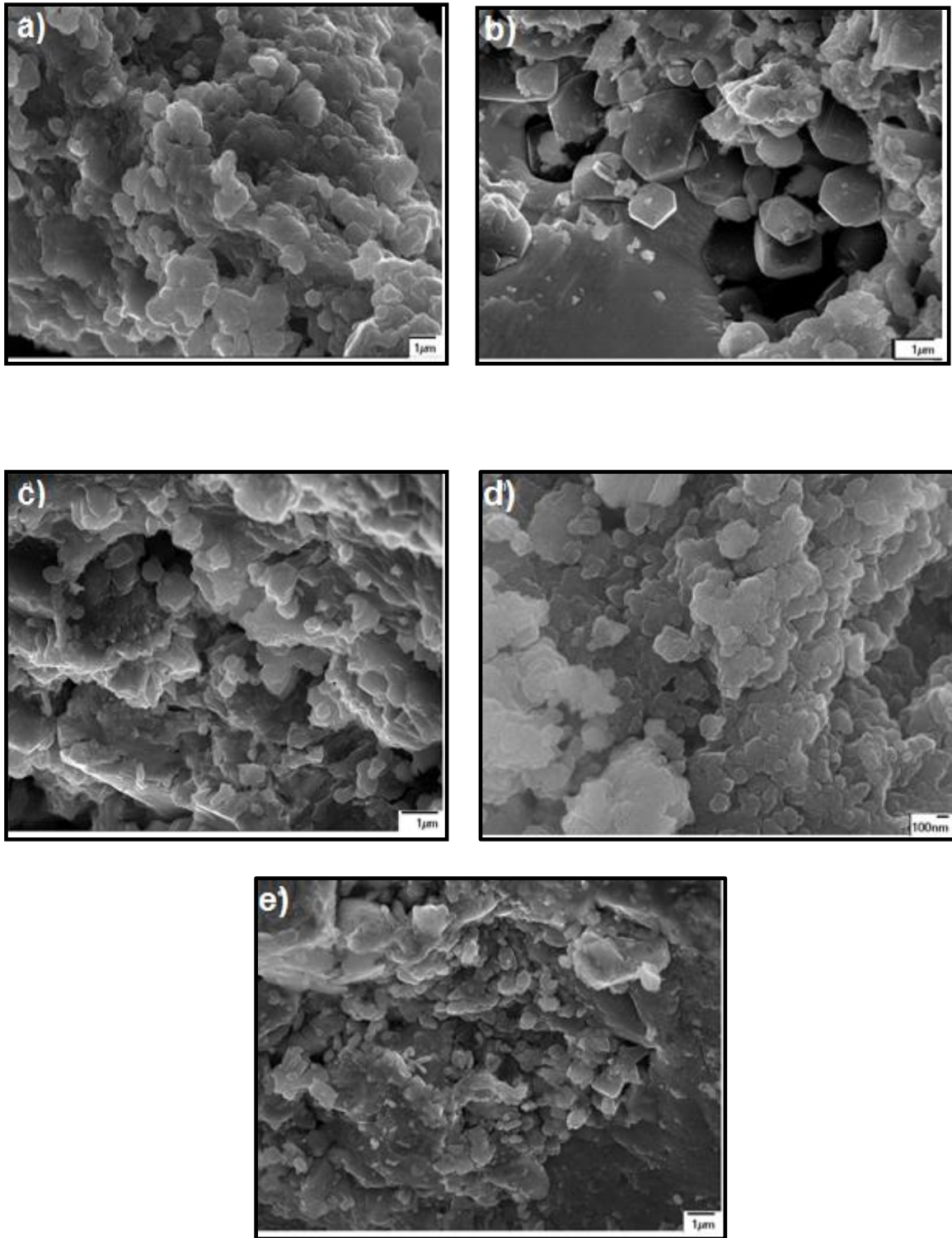


Figura 38. Micrografías de los productos obtenidos por los 4 métodos de síntesis a) molienda mecánica, b) molienda mecánica y fusión, c) molienda mecánica, fusión y sinterizado, d) fusión (800 °C), e) fusión (900 °C).

Las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis dieron lugar a una mezcla de especies químicas, incluyendo el bismuto metálico, el óxido de bismuto y algunos compuestos del sistema Ca-Mg-Bi, como se observa en la **Figura 35**. Los resultados de la **Tabla 14** indican que únicamente es conveniente realizar la prueba de calorimetría a la muestra obtenida por el **método D (800 °C)** con el fin de determinar la capacidad calorífica de uno de los compuestos importantes del sistema Ca-Mg-Bi. Esta muestra contiene 50.70 % en peso de Ca_5Bi_3 , 34.25 % Bi, 6.15 % Bi_2O_3 , 5.5 % Mg_3Bi_2 y 3.4 % CaMg_2Bi_2 . Estas concentraciones expresadas en % mol se muestran en la **Tabla 17**.

La **Figura 39** muestra la capacidad calorífica (J/mol K) en función de la temperatura (K) del sistema Ca-Mg-Bi obtenido por el **método D (800 °C)**, calculado por el método directo, donde se observa que el valor de la capacidad calorífica tiene valores razonables debajo de la temperatura de 600 K.

Tabla 17. Composición de la muestra obtenida por el método C (800 °C)

Especie	% masa	% mol
Bi	34.25	66.50
$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$	6.15	5.36
Mg_3Bi_2	5.50	0.55
Ca_5Bi_3	50.70	24.87
CaMg_2Bi_2	3.40	2.72

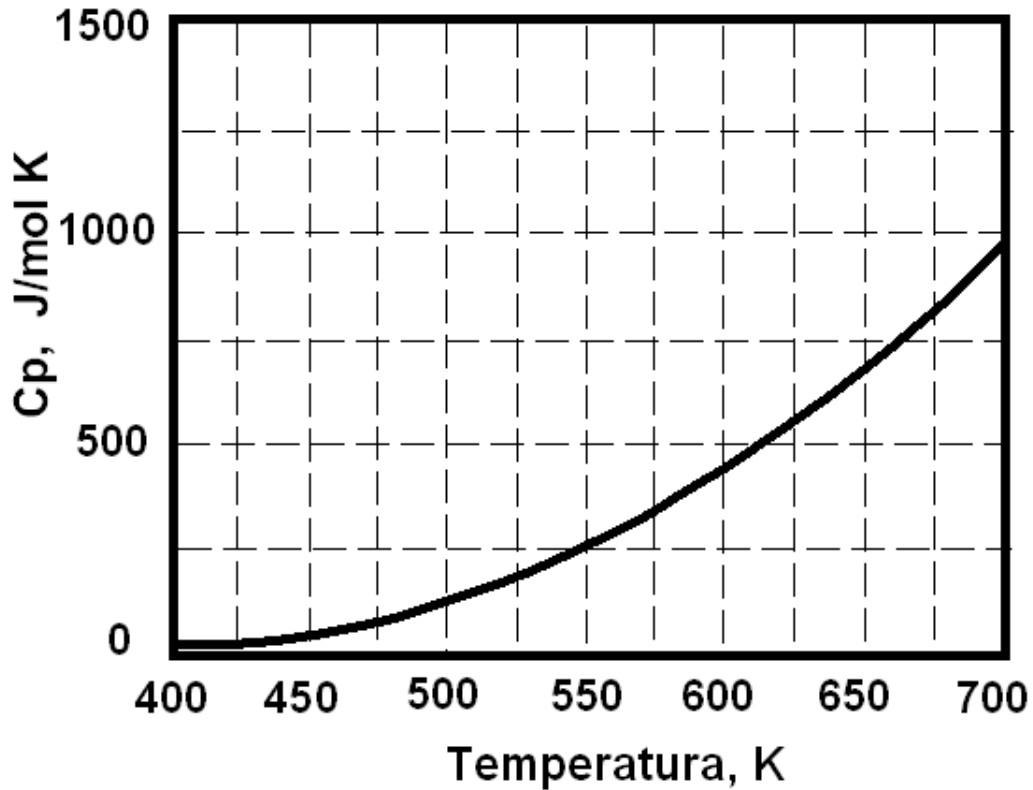


Figura 39. Capacidad calorífica por el método directo del sistema Ca-Mg-Bi obtenido por el método D (800 °C).

La capacidad calorífica del compuesto Ca_5Bi_3 se puede determinar de manera aproximada siguiendo un procedimiento similar al efectuado en la muestra del compuesto Mg_3B_2 de la sección anterior. Para ello se despreciará la presencia del compuesto CaMg_2Bi_2 y se considerará que la C_p obtenida corresponde a la combinación de la C_p de las fases Bi, Bi_2O_3 , Mg_3Bi_2 y Ca_5Bi_3 en las proporciones molares mostradas en la **Tabla 16**, de la siguiente manera:

$$C_p \text{ tot} = 0.6650 C_p \text{ Bi} + 0.0536 C_p \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 0.0055 C_p \text{ Mg}_3\text{Bi}_2 + 0.2487 C_p \text{ Ca}_5\text{Bi}_3 \quad \text{J/mol K} \quad (21)$$

Como Cp total es el reportado en la Figura 46 y la Cp Bi y la Cp Bi₂O₃ se pueden obtener del paquete FACTSAGE^[33] en función de la temperatura y el valor de Cp Mg₃Bi₂ se puede determinar mediante la ecuación (25), entonces se podrá despejar y calcular Cp Ca₅Bi₃ a cada una de las temperaturas marcadas en la gráfica de la **Figura 39**.

La expresión de Cp total de la Figura 38 se puede representar de la siguiente manera:

$$C_p \text{ tot} = 4308.812 - 15.56265 T - 9.600536 \times 10^7 T^{-2} + 0.015940 T^2 \text{ J/mol K} \quad (22)$$

Las expresiones de Cp del Bi sólido y del Bi₂O₃ son [33]:

$$C_p \text{ Bi} = 11.849088 + 0.03468 T + 410450.4 T^{-2} \text{ J/mol K} \quad (23)$$

$$C_p \text{ Bi}_2\text{O}_3 = 96.780 + 0.046337 T + 249291.3 T^{-2} - 6.6206047 \times 10^{-9} T^2 \text{ J/mol K} \quad (24)$$

La expresión de Cp del compuesto Mg₃Bi₂ obtenido en la sección anterior es:

$$C_p \text{ Mg}_3\text{Bi}_2 = -188.392 + 0.7981 T \text{ J/mol K} \quad (25)$$

Combinando las expresiones 21 a 25 se obtiene el valor de Cp del compuesto Ca₅Bi₃:

$$C_p \text{ Ca}_5\text{Bi}_3 = 17276.965 - 62.696001 T - 3.8718 \times 10^8 T^{-2} + 0.064093 T^2 \text{ J/mol K} \quad (26)$$

La gráfica resultante de Cp Ca₅Bi₃ vs Temperatura se muestra en la **Figura 40**.

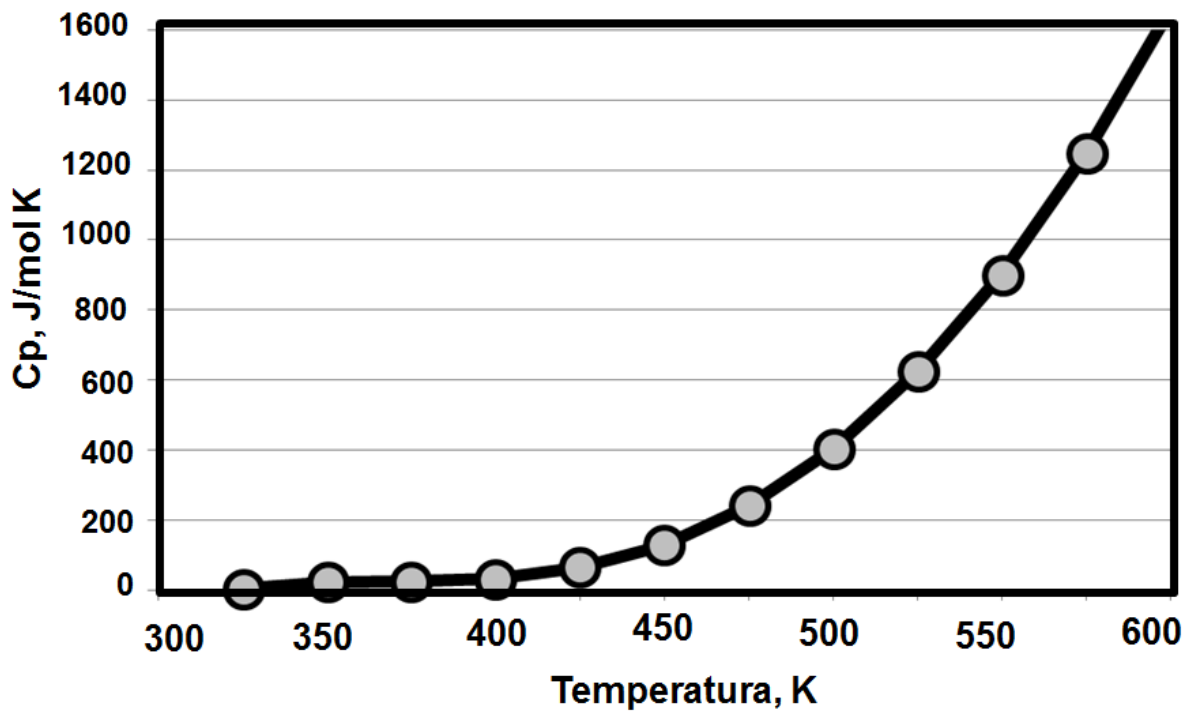


Figura 40. Gráfica de C_p del compuesto Ca_5Bi_3 en función de la temperatura.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ensayaron diferentes métodos para sintetizar los compuestos intermetálicos del sistema Ca-Mg-Bi. La determinación cuantitativa de las especies formadas en estos procesos se basó en la técnica RIR (Reference Intensity Ratio) la cual compara los picos en el patrón de difracción de rayos X.

El método de fusión (método D) permitió obtener una mayor cantidad de los compuestos Ca_5Bi_3 con 50.70 %, $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ con 6.52 % y Mg_3Bi_2 con 76.63 %. El método de molienda mecánica (método A) permitió obtener un máximo de 9.4% de CaMg_2Bi_2 .

En la mayoría de los métodos ensayados se presenta Bi metálico sin reaccionar y óxido de bismuto. La mayor cantidad de Bi_2O_3 se obtuvo en el sistema Ca-Bi, con casi 50 % de la muestra. En los sistemas Mg-Bi y Ca-Mg-Bi se obtuvo un máximo de 25 % de Bi_2O_3 .

Se empleó la técnica de calorimetría para determinar de manera aproximada la capacidad calorífica de los compuestos Mg_3Bi_2 y Ca_5Bi_3 . En las muestras donde la cantidad de Bi es elevada la técnica de calorimetría detecta el cambio de C_p debido a la reacción de oxidación del bismuto.

La morfología de los polvos del sistema Ca-Bi mezclados mecánicamente, presenta una forma de hojuelas y están constituidos por una mezcla de Ca_5Bi_3 , $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ y Bi_2O_3 . El compuesto Ca_5Bi_3 tiene una estructura ortorrómbica, mientras que el compuesto $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ posee una estructura tetragonal.

6. REFERENCIAS

1. T. R. A. Davey, *"The Physical Chemistry of Lead Refining, Lead-Zinc-Tin '80"*, TMS, USA, (1980), 477-507
2. www.inegi.org.mx/Economía. Fecha de consulta 12 Mayo 2015.
3. T. R. A. Davey, *"Debismuthizing of Lead"*, Journal of Metals, (1956), 341-350
4. T. B. Massalski, et al., *"Binary Alloy Phase Diagrams"*, 2a. Edition, ASM Int, Materials Park, Oh. (1990)
5. ASM International, *"Alloy Phase Diagrams"*, Vol. 3, ASM Handbook, 1992, 484
6. H. J. Okamoto, *"Phase Equilibria"*, 13(6), (1992), 649-679
7. *"Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams"*, ASM International, (1995)
8. H. L. Pattinson, *"An Improved Method of Separating Silver from Lead"*, Great Britain, Patent No. 5497, (1833)
9. J. O. Betterton and Y. Lebedeff, *"Debismuthizing Lead with Alkaline Earth Metals"*, Trans. AIME (1936), 205
10. Penarroya Co, *"Use of K and Mg"*, U. S. Patent No. 2,133,327, (1939)
11. D. Evers, *"Debismuthizing by the Kroll-Betterton Process"*, Erzmetall (1949) 129
12. L. G. Sevast'yanova, O. V. Kravchenko, O. K. Gulish, V. A. Stupnikov, M. E. Leonova, and M. G. Zhizhin, *"Binary and Ternary Compounds in the Mg-Sb-B and Mg-Bi-B Systems as Catalysts for the Synthesis of Cubic BN"*, Moscow State University, Vorob'evy gory 1, Moscow, Russia, Inorganic Materials, Vol. 42, No. 8, (2006), 863, 864
13. S. G. Hibbins, B. Closset, M. Bray, *"Advances in the refining and alloying of low-bismuth lead"*, Journal of Power Sources 53 (1995), 75-83
14. T.R.A. Davey, *"The physical chemistry of lead refining"*, in J. M. Cigan, T.S. Mackey and T.J. O'Keefe(eds), Lead-Zinc-Tin'80 Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, USA, (1980), 477-506

15. O. G. Zarubitskii, "Refining of Lead to give bismuth-enriched drosses", Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 76, No. 2 (2003), 191-194
16. D. Zivkovic, Z. Zivkovic, L. Yonghua and K. C. Chou, "Calorimetric Investigations of the system Pb-Bi-Mg-Sb with Oelsen's Method, Part 2. Comparison of experimentally obtained values for lead activity with results of thermodynamic predicting", (2001), 785-793
17. D. J. Min, N. Sano, "Determination of the Standard Gibbs Energies of Formation of Ca_3As_2 , Ca_3Sb_2 , and Ca_3Bi_2 ", Metallurgical Transactions B, Vol. 20B, (1989), 863-870
18. G. Grube, Z. Anorg. Allg. Chem. 46 (1906) 83-87
19. G. Grube, L. Mohr, R. Bornhak, Z. Elektrochem. 40 (1934) 143-150
20. D.D. Wagman, W. H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, J. Phys. and Chem. Reference Data, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties selected values for inorganic and C1 C2 organic substance in SI units" Supplement 2, 11 (1982) 264.
21. W. Seith, O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 43 (1937) 743-749
22. Z. Moser, C. Krohn, "Thermodynamic Properties of Liquid Magnesium-Bismuth Alloys" Metall. Trans. 5 (1974) 979-985
23. A. Kumar, I.S. Jha, B.P. Singh, "Thermodynamics and atomic order in molten Mg-Bi Alloy" Adv. Mat. Lett. 4, (2013) 155-159
24. H. Kim, D.A. Boysen, D.J. Bradwell, B. Chung, K. Jiang, A.A. Tomaszowska, K. Wang, W. Wei, D.R. Sadoway, "Thermodynamic properties of Calcium-Bismuth Alloys Determined by Emf ", Electrochimica Acta, 60 (2012) 154-162
25. S. Poizeau, D. Sadoway, "Application of the Molecular Interaction Volume Model (MIVM) to calcium-based liquid alloys of systems forming high-melting intermetallics", J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 8260-8265

26. H. Kim, D.A. Boysen, T.Ouchi, D.R. Sadoway, "Calcium-bismuth electrodes for large-scale energy storage", *Journal of Power Sources*, 241 (2013) 239-248
27. P. Prevey, "X-Ray Diffraction Characterization of Crystallinity and Phase Composition in Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 9(3), (2000), 369-376
28. M. Wagner, "Thermal Analysis in Practice". Mettler Toledo Collected Applications, (2009), 105
29. ASTM NORM, Designation E 1269-05, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry (2007).
30. Kubaschewski, O, "Materials Thermochemistry 6th. Ed.", (1993), 197
31. D. Wagman, W. Evans, V. Parker, R. Schumm, I. Halow, S. Bailey, K. Churney, R. Nuttall, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 11, (1982), Supplement No. 2, 2-264, 2-272.
32. I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances". Springer-Verlag, Berlin, 1977.
33. W.T. Thompson, C.W. Bale, A.D. Pelton. "Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACTSage)". Ecole Polytechnique, Montreal, 2014.